

UNIwersytet Warszawski, Wydział Chemii

ROZPRAWA DOKTORSKA



**SYNTEZA I CHARAKTERYZACJA FIZYKOCHEMICZNA
AMIDOBORANÓW WYBRANYCH PIERWIASTKÓW
W KONTEKŚCIE ICH ZDOLNOŚCI DO MAGAZYNOWANIA WODORU**

KAROL JAN FIJAŁKOWSKI

PRACA DOKTORSKA WYKONANA W LATACH 2007–2012
W PRACOWNI ODDZIAŁYWAŃ MIĘDZYMOLEKULARNYCH

POD KIERUNKIEM

dr. hab. WOJCIECHA GROCHALI, prof. UW

WARSZAWA CZERWIEC 2012

Moim Najbliższym
Mamie, Tacie, Basi i Małgoni

STRESZCZENIE PRACY

Niniejsza rozprawa doktorska dotyczy syntezy i charakteryzacji fizykochemicznej amidoboranów wybranych metali w kontekście ich zdolności do magazynowania wodoru.

Amidoborany to nowa grupa związków chemicznych o dużej zawartości wodoru oraz niskich temperaturach jego desorpcji. Ze względu na te właściwości rozważa się zastosowanie amidoboranów metali jako stałych magazynów wodoru do zasilania niskotemperaturowych ogniw paliwowych H_2/O_2 . Problem opracowania wydajnej metody magazynowania wodoru związany jest z trwającymi poszukiwaniami czystych ekologicznie źródeł i magazynów energii. Szczególnie widoczne jest to w branży motoryzacyjnej, gdzie powoli wprowadza się samochody elektryczne i hybrydowe, a szczególne nadzieje pokłada się w samochodach napędzanych wodorem.

Podczas badań opracowałem i zoptymalizowałem metody syntezy amidoboranu sodu, $NaNH_2BH_3$, amidoboranu litu, $LiNH_2BH_3$, oraz dwóch nieznanych wcześniej związków: amidoboranu litowo-sodowego, $Na[Li(NH_2BH_3)_2]$, oraz amidoboranu itru, $Y(NH_2BH_3)_3$. Zbadałem proces ich rozkładu termicznego oraz przeprowadziłem charakterystykę fizykochemiczną i krystalograficzną. Za układ referencyjny przyjąłem borazan, NH_3BH_3 , czyli prekursor grupy związków amidoboranowych.

Amidoboran sodu to kremowobiałe, krystaliczne ciało stałe. Całkowita wagowa zawartość wodoru stanowi 9,4% jego masy. Amidoboran sodu ulega rozkładowi termicznemu z wydzielaniem jednego mola wodoru w zakresie temperatur 50–90°C. Jako pierwszy zaobserwowałem i opisałem uboczny proces desorpcji amoniaku biegnący równolegle z wydzielaniem wodoru. Zaproponowałem mechanizm przegrupowania międzycząsteczkowego dwóch grup amidoboranowych prowadzący do wydzielania amoniaku, potwierdzając to pomiarami spektroskopowymi. Został on później potwierdzony przez inne grupy badawcze.

Amidoboran litu to krystaliczne ciało stałe o barwie lekko szarej. Ze znanych amidoboranów metali ma on największą zawartość wodoru sięgającą 13,5%. Ulega rozkładowi termicznemu w temperaturach 65–95°C, wydzielając jeden mol gazowego wodoru. Podczas rozkładu termicznego biegnie również uboczny proces wydzielania amoniaku, przeoczony przez inne grupy badawcze. Wykazałem, że związek ten rozkłada się według mechanizmu rozkładu, który zaproponowałem dla amidoboranu sodu.

Amidoboran litowo-sodowy to szarokremowe ciało stałe o zawartości wodoru 11,1% wagowych. Jest to jeden z pierwszych dwumetalicznych związków z grupy amidoboranów oraz jeden z niewielu prostych nieorganicznych związków chemicznych zawierających kationy litu i sodu w obrębie jednej fazy krystalicznej. Po zoptymalizowaniu procesu syntezy udało się rozwiązać jego strukturę krystaliczną. Badania te potwierdziły, że nie jest to prosta mieszanina

amidoboranów litu i sodu tylko nowy związek o ciekawej budowie krystalicznej. Ulega on rozkładowi termicznemu z wydzielaniem jednego mola wodoru w zakresie temperatur 40–100°C. Ten związek również wydzielą amoniak w niekontrolowanej reakcji ubocznej według tego samego mechanizmu, co amidoborany litu i sodu.

Amidoboran itru to bledożółte krystaliczne ciało stałe o niezwykle małej trwałości termicznej. Zawartość wodoru w czystej fazie to 8,4%. Jest to pierwszy związek amidoborany metalu trójwartościowego. Kationy itru tworzą silne wiązania z atomami azotu, co pozwala zmniejszyć gwałtowność procesu wydzielania amoniaku. Amidoboran itru rozkłada się już w warunkach normalnych. W zakresie temperatur do 190°C wydzielą trzy mole wodoru zanieczyszczonego niewielką ilością amoniaku.

Dla wszystkich badanych przeze mnie amidoboranów odkryłem niekorzystny proces wydzielania amoniaku podczas ich termicznego rozkładu, prowadzący do zanieczyszczenia wodoru amoniakiem. Ponadto zaproponowałem mechanizm rozkładu termicznego amidoboranów metali obejmujący etap przegrupowania międzycząsteczkowego do formy o wzorze ogólnym $[MNH_3]^+[BH_3NH_2BH_3]^-$.

Zaproponowany przeze mnie mechanizm potwierdziłem wieloma metodami badawczymi, w tym spektroskopią impedancyjną. Do analizy wyników eksperymentalnych zastosowałem model zastępczy opisujący pełną charakterystykę impedancyjną badanych układów. Pozwoliło mi to na analizę przewodnictwa amidoboranów metali alkalicznych w celu dokładniejszego poznania procesów chemicznych zachodzących podczas ich rozkładu. Wykazałem, że amidoborany metali alkalicznych (Na, Li, Na-Li) są przewodnikami jonowymi. Co ciekawe, za przewodnictwo nie odpowiadają jony litowe, a zapewne jony typu $[MNH_3]^+$ zawierające kation metalu koordynowany cząsteczką amoniaku. Obecność tych kationów w próbkach amidoboranów metali alkalicznych potwierdziłem wieloma różnymi metodami badawczymi.

W celu rozszerzenia metody spektroskopii impedancyjnej na próbki wysoce reaktywne skonstruowałem wspólnie z dr. Rafałem Jurczakowskim komorę pomiarową do badania próbek proszkowych w atmosferze gazu obojętnego. Do tej pory na rynku nie było urządzeń pozwalających na badanie proszkowych ciał stałych wrażliwych na kontakt z powietrzem atmosferycznym. Konstrukcja nowatorskiej komory została zgłoszona do Urzędu Patentowego RP pod numerem P.396725. Obecnie wynalazek znajduje się na etapie badania.

ABSTRACT

In this dissertation I describe synthesis and physicochemical characteristics of selected metal amidoboranes (amidotrihydroborates) as solid state hydrogen stores. Amidoboranes constitute a novel family of compounds exhibiting high hydrogen content and low temperature of H_2 desorption. These properties are important for considering any material to be used as supply for low temperature H_2/O_2 fuel cells.

Design of highly efficient method of hydrogen storage is closely connected with the development of ecologic clean energy power sources. Car industry promotes a rapid development of green technologies. Over last two decades electric and hybrid cars were widely introduced to the market. Great expectations are now associated with hydrogen-fuelled cars.

I have performed and optimised methods of synthesis of sodium amidoborane, $NaNH_2BH_3$, lithium amidoborane, $LiNH_2BH_3$, and two previously unknown compounds: lithium-sodium amidoborane, $Na[Li(NH_2BH_3)_2]$, and yttrium amidoborane, $Y(NH_2BH_3)_3$. Metal amidoboranes were characterised using thermogravimetric, calorimetric, crystallographic and spectroscopic techniques. Ammonia borane, NH_3BH_3 , which is a precursor of the family of amidoborane compounds, has been used as a reference material. All amidoboranes studied decompose by evolving hydrogen contaminated with ammonia. Common mechanism of thermal decomposition for all alkali metal amidoboranes was proposed.

Sodium amidoborane it is an off-white crystalline powder. Its total hydrogen content amounts to 9.4 weight %. Sodium amidoborane undergoes thermal decomposition in the temperature ranging 50–90°C evolving one mole of molecular hydrogen per one mole of substrate. A side process of ammonia desorption accompanies evolution of hydrogen. I have proposed a mechanism of intermolecular rearrangement of two amidoborane groups leading to formation of intermediate containing $[MNH_3]^+$ cations, which further desorbs ammonia. Support for this hypothesis was gained from numerous measurements, and has been subsequently confirmed by other research groups.

Lithium amidoborane is a crystalline grayish powder which has high hydrogen content reaching 13.5 weight %. It thermally decomposes in the temperature range of 65–95°C while evolving one mole of gaseous hydrogen. During the decomposition a side process of ammonia evolution takes place. The mechanism of thermal decomposition proposed for sodium amidoborane applies to lithium amidoborane as well.

Lithium-sodium amidoborane is a light grey powder solid containing 11.1 wt.% of hydrogen. It is one of the first bimetallic amidoborane compounds and one of the very few simple inorganic chemical compounds comprising lithium and sodium cations within a single crystalline phase.

After optimisation of the synthesis process the crystal structure of the compound was solved. Lithium-sodium amidoborane undergoes thermal decomposition in the temperature range of 40–100°C evolving one mole of gaseous hydrogen. Also this compound evolves ammonia via side reaction. Again, mechanism of decomposition is analogous to the one proposed for sodium amidoborane.

Yttrium amidoborane is a yellowish crystalline powder solid of very low stability. Its hydrogen content is equal to 8.4 weight %. It is the first known amidoborane of a trivalent metal. Yttrium amidoborane thermally decomposes in the temperature range 70–240°C while evolving hydrogen contaminated with ammonia; yttrium cations supposedly form strong chemical bonds with nitrogen atoms which leads to a less pronounced ammonia evolution as compared to alkali metal amidoboranes.

I have constructed together with dr. Rafał Jurczakowski a measurement cell for use in impedance spectroscopy (EIS) for highly reactive powder and liquid samples. The new construction of the cell enables all measurements to be performed in the inert gas atmosphere. Up till now no equipment was available which allowed investigation of air-sensitive powder solids. The innovative structure of the cell is a subject matter of a Polish patent application of P.396725 filed with Polish Patent Office. The invention is now under examination.

I have performed studies of conductivity for the samples of alkali metal amidoboranes aiming to investigate in more details chemical processes taking place during their decomposition. Alkali metal amidoboranes are electronic insulators but they exhibit moderate ionic conductivity with complex ions $[\text{MNH}_3]^+$ supposedly serving as charge carriers. The existence of the complex $[\text{MNH}_3]^+$ ions in the alkali metal amidoboranes samples was confirmed using XRD, FTIR, etc.

RESUMEN

En la presente tesis se describe la síntesis y caracterización físico-química de algunos amidoboranos metálicos (amidotrihidroboratos) como almacenes de hidrógeno en estado sólido. Los amidoboranos son una nueva familia de compuestos con un alto contenido en hidrógeno y una baja temperatura de desorción. Dichas propiedades son decisivas para considerarlos como posibles almacenes de hidrógeno para su uso como suministro de pilas de combustible H_2/O_2 a baja temperatura.

El diseño de métodos altamente eficientes de almacenamiento de hidrógeno está muy relacionado con el desarrollo de fuentes de energía ecológicamente limpias. La industria del automóvil está enfocada al rápido desarrollo de las tecnologías verdes. En las últimas dos décadas, los coches eléctricos e híbridos han sido ampliamente introducidos en el mercado. Existen grandes expectativas asociadas a los coches de hidrógeno.

Se han llevado a cabo y optimizado los métodos de síntesis de amidoborano de sodio, $NaNH_2BH_3$, amidoborano de litio, $LiNH_2BH_3$, y de dos compuestos antes desconocidos: amidoborano de sodio-litio, $Na[Li(NH_2BH_3)_2]$ y amidoborano itrio, $Y(NH_2BH_3)_3$. Se ha investigado la descomposición térmica de amidoboranos metálicos y su caracterización, utilizando técnicas cristalográficas y espectroscópicas. Como material de referencia se empleó borano de amoníaco, NH_3BH_3 , precursor de la familia de los amidoboranos. Se ha descubierto que los amidoboranos metálicos se descomponen liberando hidrógeno contaminado con amoníaco. Se propone un único mecanismo de descomposición térmica de amidoboranos metálicos, describiendo adecuadamente el comportamiento de los compuestos estudiados.

El amidoborano de sodio es un sólido en polvo cristalino blanquecino. Su contenido total de hidrógeno equivale al 9,4% de su peso. El amidoborano de sodio sufre descomposición térmica en un rango de temperatura que oscila entre los 50°C y los 90°C liberando 1 mol de hidrógeno molecular. Por primera vez se ha observado el proceso lateral de desorción de amoníaco paralelo a la evolución de hidrógeno. Se propone un posible mecanismo de reordenamiento intermolecular de dos grupos de amidoboranos que conducen a la desorción de amoníaco. La hipótesis del proceso de reordenamiento ha sido apoyada con numerosas observaciones independientes y posteriormente confirmada por otros grupos de investigación.

El amidoborano de litio, un sólido cristalino en polvo grisáceo, es entre los amidoboranos metálicos conocidos el que mayor contenido de hidrógeno tiene, alcanzando un 13,5% de su peso. Se descompone térmicamente en un rango de temperatura que oscila entre los 65°C y los 95°C emitiendo un mol de hidrógeno gaseoso. Durante su descomposición también tiene lugar un proceso lateral de liberación de amoníaco, ignorado por otros investigadores.

El mecanismo de descomposición de amidoborano de sodio propuesto se adapta perfectamente a el amidoborano de litio.

El amidoborano de litio-sodio es un sólido en polvo gris claro con un contenido de hidrógeno del 11.1 % de su peso. Es uno de los primeros amidoboranos bimetálicos y uno de los compuestos químicos inorgánicos más sencillos que contiene cationes de litio y sodio dentro de una única fase cristalina. Después de la optimización del proceso de síntesis, la estructura cristalina del compuesto ha sido resuelta. Se demuestra que no es una simple mezcla de amidoboranos de litio y sodio si no que es un nuevo compuesto con una estructura cristalina única. El amidoborano de litio-sodio se descompone térmicamente entre los 40°C y los 100°C liberando 1 mol de hidrógeno gaseoso. Este compuesto también conlleva la reacción lateral incontrolada de liberación de amonio. El proceso de descomposición es el mismo propuesto para el amidoborano de sodio.

El amidoborano de itrio es un sólido amarillento en polvo cristalino de estabilidad muy baja. Su contenido de hidrógeno es igual al 8,4% de su peso. Es el primer amidoborano de un metal trivalente. El amidoborano de itrio se descompone térmicamente entre los 70°C y los 240°C liberando hidrógeno contaminado con amoníaco, sin embargo, los cationes de itrio forman enlaces químicos fuertes con átomos de nitrógeno lo que minimiza la emisión de amoníaco.

Se ha construido una celda de medida para su uso en espectroscopia de impedancia (EIS) para muestras en polvo y líquidas altamente reactivas. La nueva construcción de la celda garantiza la toma de medidas bajo atmósfera inerte. Hasta ahora no existía ningún equipo para investigar muestras sólidas en polvo sensibles al aire. La estructura innovadora de la celda es objeto de una patente polaca P.396725 presentada en la Oficina de Patentes de Polonia. El invento está ahora siendo examinado.

Se han realizado estudios únicos en la conductividad de los sólidos en polvo destinado a investigar los procesos químicos que tienen lugar durante la descomposición de amidoboranos de metales alcalinos en más detalle. Se ha descubierto conductividad iónica de amidoboranos de metales alcalinos. Sorprendentemente, resultó que los portadores de carga son los iones complejos $[\text{MNH}_3]^+$ y no los sencillos y pequeños iones de litio (Li^+) como cabría esperar. Se confirma la existencia de iones complejos $[\text{MNH}_3]^+$ en las muestras de amidoboranos de metales alcalinos utilizando diversas técnicas, tales como DRX y FTIR.

ARTYKUŁY NAUKOWE POWIĄZANE Z REALIZACJĄ PRACY DOKTORSKIEJ

K. J. Fijałkowski, W. Grochala

Substantial emission of NH₃ during thermal decomposition of sodium amidoborane, NaNH₂BH₃
Journal of Materials Chemistry, 19 (2009) 2043–2050.

R. V. Genova, K. J. Fijałkowski, A. Budzianowski, W. Grochala

*Towards Y(NH₂BH₃)₃: probing hydrogen storage properties of YX₃/MNH₂BH₃
(X = H, F, Cl) (M = Li, Na) composites*
Journal of Alloys and Compounds, 499 (2010) 144–148.

K. J. Fijałkowski, R. V. Genova, Y. Filinchuk, A. Budzianowski, M. Derzsi, T. Jaroń, P. Leszczyński,
W. Grochala

Na[Li(NH₂BH₃)₂] – The first mixed-cation amidoborane with unusual crystal structure
Dalton Transactions, 40 (2011) 4407–4413.

A. J. Churchard, E. Banach, A. Borgschulte, R. Caputo, J. C. Chen, D. Clary, K. J. Fijałkowski,
H. Geerlings, R. V. Genova, W. Grochala, T. Jaroń, J. C. Juanes-Marcos, B. Kasemo, G. J. Kroes,
I. Ljubić, N. Nujoks, J. K. Nørskov, R. A. Olsen, F. Pendolino, A. Remhof, L. Románszki,
A. Tekin, T. Vegge, M. Zäch, A. Züttel

A multifaceted approach to the hydrogen storage problem
Physical Chemistry Chemical Physics, 13 (2011) 16955–16972.

K. J. Fijałkowski, R. Jurczakowski, W. Koźmiński, W. Grochala

*Insights from impedance spectroscopy into mechanism of thermal decomposition of
M(NH₂BH₃) M=H, Li, Na, Li_{0.5}Na_{0.5} hydrogen stores*
Physical Chemistry Chemical Physics, 14 (2012) 5778–5784.

ZGŁOSZENIE PATENTOWE POWIĄZANE Z REALIZACJĄ PRACY DOKTORSKIEJ

K. J. Fijałkowski, R. Jurczakowski

*Komora do pomiaru właściwości elektrycznych próbek proszkowych albo ciekłych oraz sposób
prowadzenia pomiaru właściwości elektrycznych reaktywnych próbek proszkowych albo
ciekłych*
Krajowe zgłoszenie patentowe w Urzędzie Patentowym RP (2011), numer zgłoszenia P.396725

PODZIĘKOWANIA

Chciałbym podziękować wszystkim osobom wspierającym mnie podczas pięciu lat trwania studiów doktoranckich na Wydziale Chemii UW.

Dziękuję Mamie, Tacie i Siostrze, którzy mnie nieustannie wspierają oraz Małgoni, na którą zawsze mogę liczyć. Dziękuję Wujkowi Tomkowi za cenne uwagi edytorskie.

Szczególne podziękowania kieruję do mojego promotora dr. hab. Wojciecha Grochali za owocną współpracę, oraz do kolegów z laboratorium za stworzenie przyjaznej atmosfery i wiele wspólnych radości. Dziękuję grupie wodorowej, którą tworzyli Radostina Genova, Andy Churchard i Tomek Jaroń. Piotrowi Leszczyńskiemu dziękuję zaś za bardzo owocne dyskusje, Armandowi Budzianowskiemu za wspólne rozwiązywanie struktur i Dominikowi Kurzydłowskiemu za pomoc w obliczeniach teoretycznych.

Za wspólne prace nad konstrukcją wynalazku dziękuję Rafałowi Jurczakowskiemu, a podziękowania za pomoc w stworzeniu prototypu naszego urządzenia należą się panu Krzysztofowi Dawidowi i Tomkowi Mydłowskiemu.

Dziękuję również prof. dr. hab. Wiktorowi Koźmińskiemu za przeprowadzenie pomiarów rezonansowych NMR.

SPIS TREŚCI

Streszczenie pracy	V
Abstract (streszczenie pracy w języku angielskim)	VII
Resumen (streszczenie pracy w języku hiszpańskim)	IX
Artykuły naukowe i zgłoszenia patentowe powiązane z realizacją pracy doktorskiej	XI
Podziękowania	XIII
Spis treści	XV

1. CZĘŚĆ LITERATUROWA

1.1. Nadchodzący kryzys energetyczny	3
1.2. Rozwój motoryzacji	4
1.3. Wodór jako paliwo	7
1.4. Wymagania stawiane magazynom wodoru	10
1.5. Typy zbiorników wodoru	13
1.5.1. Kompresyjne zbiorniki wodoru	13
1.5.1.1. Wysokociśnieniowe zbiorniki wodoru	14
1.5.1.2. Zbiorniki na ciekły wodór	15
1.5.1.3. Kriokompresyjne zbiorniki wodoru	16
1.5.2. Sorpcyjne zbiorniki wodoru	17
1.5.2.1. Fizysorpcyjne magazyny wodoru	20
1.5.2.2. Chemiczne magazyny wodoru	21
1.6. Protonowo-wodorkowe magazyny wodoru	26
1.7. Borazan jako protonowo-wodorkowy magazyn wodoru, NH_3BH_3	28
1.7.1. Jonowy izomer borazanu, $[\text{NH}_4]^+[\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3]^-$	30
1.7.2. Borazan – synteza i właściwości	33
1.7.3. Mechanizm rozkładu termicznego borazanu	37
1.8. Amidoborany metali – historia kolejnych odkryć	38
1.8.1. Budowa amidoboranów metali	40
1.8.2. Rozkład termiczny amidoboranów metali	41
1.8.3. Amidoborany metali alkalicznych: litu, sodu i potasu	42
1.8.3.1. Amidoboran sodu, NaNH_2BH_3	42
1.8.3.2. Amidoboran litu, LiNH_2BH_3	47
1.8.3.3. Amidoboran potasu, KNH_2BH_3	52

1.8.4. Amidoborany metali ziem alkalicznych: wapnia i strontu	55
1.8.4.1. Amidoboran wapnia, $\text{Ca}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_2$	55
1.8.4.2. Amidoboran strontu, $\text{Sr}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_2$	58
1.8.5. Amidoborany metali ziem rzadkich: iterbu i europu	60
1.8.6. Amidoborany metali bloku p: amidoboran glinu, $\text{Al}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_3$	61
1.8.7. Amidoborany dwumetaliczne	62
1.8.7.1. Amidoboran dwusodowo-magnezowy, $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_4$	62
1.8.7.2. Amidoboran sodowo-magnezowy, $\text{NaMg}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_3$	64
1.8.7.3. Amidoboran litowo-glinowy, $\text{LiAl}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_4$	66
1.8.8. Amidoborany, których nie udało się otrzymać	67
1.8.9. Amoniakaty amidoboranów: wapnia, magnezu, litu i glinu	71
1.9. Amidoboranowe analogi DADB	74
1.10. Aminohalogenoborany	76

2. METODOLOGIA POMIARÓW

2.1. Praca w komorze rękawicowej wypełnionej gazem obojętnym	79
2.2. Odczynniki chemiczne	80
2.3. Synteza mechanochemiczna	82
2.4. Spektroskopia w podczerwieni (FTIR)	83
2.5. Termograwimetria, kalorymetria, skład gazu wydzielonego (TGA/DSC/MS/FTIR)	84
2.6. Spektroskopia impedancyjna w ciele stałym (EIS)	86
2.6.1. Podstawy teoretyczne spektroskopii impedancyjnej	87
2.6.2. Konstrukcja elektrycznego obwodu zastępczego	88
2.6.3. Konstrukcja nowatorskiej komory do pomiarów impedancyjnych	90
2.7. Proszkowa dyfrakcja rentgenowska (XRD)	92
2.8. Pomiary ciepła właściwego w Analizatorze Właściwości Fizycznych (PPMS)	94
2.9. Jądrowy rezonans magnetyczny (NMR)	95
2.10. Spaleniowa analiza elementarna (CEA)	96

3. WYNIKI WŁASNE

3.1. Amidoboran sodu, NaNH_2BH_3	99
3.1.1. Synteza	99
3.1.2. Charakterystyka rentgenostrukturalna	101

3.1.3. Charakterystyka spektroskopowa	105
3.1.4. Rozkład termiczny	107
3.1.4.1. TGA/DSC/MS – wydzielanie wodoru i amoniaku jako dwa niezależne procesy	107
3.1.4.2. Zmiany w widmach absorpcyjnych w podczerwieni	114
3.1.4.3. Amorfizacja próbki	116
3.1.4.4. Pomiary przewodnictwa elektrycznego	118
3.1.4.5. Pomiary NMR w roztworze i w ciele stałym	124
3.1.5. Trwałość amidoboranu sodu w powietrzu atmosferycznym	126
3.1.6. Trwałość amidoboranu sodu w czasie	127
 3.2. Amidoboran litu, LiNH_2BH_3	130
3.2.1. Synteza	130
3.2.2. Charakterystyka rentgenostrukturalna	132
3.2.3. Charakterystyka spektroskopowa	134
3.2.4. Rozkład termiczny	136
3.2.4.1. TGA/DSC/MS – wydzielanie wodoru i amoniaku jako dwa niezależne procesy	136
3.2.4.2. Zmiany w widmach absorpcyjnych w podczerwieni	140
3.2.4.3. Amorfizacja próbki	142
3.2.4.4. Pomiary przewodnictwa elektrycznego	144
3.2.4.5. Pomiary NMR w ciele stałym	146
3.2.5. Trwałość próbek amidoboranu litu w czasie	147
 3.3. Amidoboran litowo-sodowy, $\text{Na}[\text{Li}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_2]$	150
3.3.1. Synteza	150
3.3.2. Rentgenowska analiza strukturalna	152
3.3.3. Struktura krystaliczna	155
3.3.4. Charakterystyka spektroskopowa	159
3.3.5. Rozkład termiczny	161
3.3.5.1. TGA/DSC/MS – wydzielanie wodoru i amoniaku jako dwa niezależne procesy	161
3.3.5.2. Zmiany w widmach absorpcyjnych w podczerwieni	165
3.3.5.3. Amorfizacja próbki	167
3.3.5.4. Pomiary przewodnictwa elektrycznego	169
3.3.5.5. Pomiary NMR w ciele stałym	171
3.3.6. Trwałość amidoboranu litowo-sodowego w czasie	172

3.4. Reakcja uboczna podczas syntezy amidoboranów metali alkalicznych – podsumowanie	175
3.5. Mechanizm rozkładu amidoboranów metali alkalicznych – podsumowanie	177
3.5.1. Porównanie właściwości amidoboranów metali alkalicznych	177
3.5.2. Wydzielanie wodoru	185
3.5.3. Wydzielanie amoniaku	186
3.5.4. Powstawanie amorficznego azotku boru i wodorku metalu	188
3.5.5. Tworzenie borowodorków metali	189
3.6. Amidoboran itru, $Y(NH_2BH_3)_3$	190
3.6.1. Synteza	190
3.6.2. Charakterystyka spektroskopowa i rentgenostrukturalna	192
3.6.3. Rozkład termiczny z wydzieleniem amoniaku	195
3.6.4. Mechanizm rozkładu amidoboranu itru	197
Podsumowanie	199
Literatura cytowana	201

DODATKI

- A. Tabele danych spektroskopowych i rentgenowskich
- B. Elementy zgłoszenia patentowego P.396725
- C. Kopie publikacji naukowych powiązanych z tematyką pracy doktorskiej

1. CZĘŚĆ LITERATUROWA

1.1. Nadchodzący kryzys energetyczny

Od lat osiemdziesiątych XX wieku coraz częściej słyszy się o problemach światowej energetyki. Specjaliści, a za nimi ekolodzy i media ostrzegają, że zasoby paliw kopalnych stanowiących podstawę współczesnej energetyki wkrótce się wyczerpią. Nie jest do końca jasne, w jakim stopniu jest to spowodowane działaniami firm z branży paliwowej, liczących na doraźny zysk z podwyższania ceny surowców. Zapotrzebowanie świata na energię jest kluczowe nie tylko dla podtrzymania światowego rozwoju, ale również dla zapewnienia nam wygodnego i bezpiecznego życia. Nagłe zahamowanie dostaw energii sparaliżowałoby duże miasta, wyłączając większość urządzeń: począwszy od sprzętów kuchennych czy komputerów, przez środki transportu, a skończywszy na wodociągach miejskich. Parokrotnie w ciągu ostatnich 50 lat zdarzały się rozległe awarie zasilania (ang. *blackout*) spowodowane przeciążeniami sieci elektrycznej. Pierwsza taka awaria miała miejsce w 1965 roku w ośmiu stanach na wschodnim wybrzeżu Stanów Zjednoczonych i Kanady. W wyniku tej awarii 30 milionów ludzi zostało odciętych od energii elektrycznej na 12 godzin, co spowodowało ogromny chaos. Awary podobnej wielkości zdarzały się też we Włoszech i krajach Beneluxu, za każdym razem paraliżując życie milionów ludzi.

Zapotrzebowanie na energię rośnie w takim samym tempie jak światowa gospodarka (około 2–3% rocznie)¹. Zasoby paliw kopalnych są ograniczone i szybko się wyczerpują. Szacuje się, że węgla kamiennego starczy nam na 500 lat, natomiast ropy naftowej i gazu ziemnego na zaledwie 50 lat! Już teraz trwa agresywna walka o nowe złoża paliw (np. na Grenlandii), a niektóre kraje stosują polityczny szantaż z wykorzystaniem argumentów energetycznych. Kończące się paliwa płynne to problem szczególnie poważny dla przemysłu samochodowego, ponieważ mimo rozwoju nowych technologii samochody spalinowe są wciąż najtańsze i najprostsze w eksploatacji. Węgiel jest bardziej istotny dla sektora energetycznego niż dla przemysłu samochodowego, mimo że znana jest technologia wytwarzania paliw ciekłych metodą zgazowywania węgla²:



Technologia ta jest dobrze rozwinięta i znana od wielu lat. Była stosowana na szeroką skalę w III Rzeszy podczas II wojny światowej, kiedy to Niemcy zostały odcięte od złóż ropy naftowej na Ukrainie i w Rumunii, a paliwa płynne były im potrzebne do prowadzenia działań wojennych³. Po wojnie pierwszym zakładem zajmującym się wydobywaniem i zgazowywaniem węgla był południowoafrykański Sasol, który do dziś produkuje paliwa metodą Fischera-Tropscha⁴. Być może technologia upłynniwania węgla zacznie mieć realne znaczenie, gdy ceny ropy wyraźnie wzrosną lub jej zasoby zaczną się poważnie wyczerpywać.

O nadchodzącym kryzysie naftowym mówi się ze strachem, ponieważ świat ma w pamięci kryzys lat 70. XX wieku, kiedy ceny ropy naftowej w ciągu jednego roku wzrosły o ponad 600%. Był to poważny cios dla zachodniej gospodarki. Przemysł został zmuszony do opracowania i wdrożenia energooszczędnych technologii. Dzięki temu szybko rozwinęła się gałąź motoryzacji oferująca samochody o silnikach spalających 3–4 litry paliwa na 100 km, czyli ilość niewyobrażalnie małą jeszcze w latach 60. XX wieku.

Każdy kryzys wiąże się bowiem ze skokiem technologicznym. W drugiej połowie XIX wieku miasta zachodniej Europy i USA, takie jak Londyn i Nowy Jork, rozwijały się bardzo dynamicznie, a cały transport miejski stanowiły pojazdy konne. Pod koniec XIX wieku populacja Nowego Jorku przekroczyła 3 miliony. Tak duże miasto potrzebowało przeszło stu tysięcy koni. W 1900 roku Nowy Jork borykał się z problemem wywożenia ponad 1200 ton końskich odchodów na dobę, ponieważ każdy koń produkuje od 7 do 16 kg łajna dziennie. Z podobnymi problemami zmagał się również prawie 7-milionowy Londyn. Londyński „Times” zamieścił w 1894 roku naukowe wyliczenia mówiące, że w roku 1950 miasto utonie w końskim łajnie, a na ulicach będzie zalegać warstwa końskich odchodów o grubości ponad 2,5 metra. Rozwój cywilizacji poszedł jednak w zupełnie inną stronę – wynaleziono silnik spalinowy. Już w 1912 roku liczba samochodów jeżdżących po Nowym Jorku przekroczyła liczbę koni, a w 1917 roku zamknięto ostatnią linię konnego tramwaju. Zastosowanie samochodów spalinowych oraz silników elektrycznych zrewolucjonizowało sektor transportowy, żywe konie zostały wyparte przez konie mechaniczne, a problem wywozu nieczystości rozwiązał się sam.

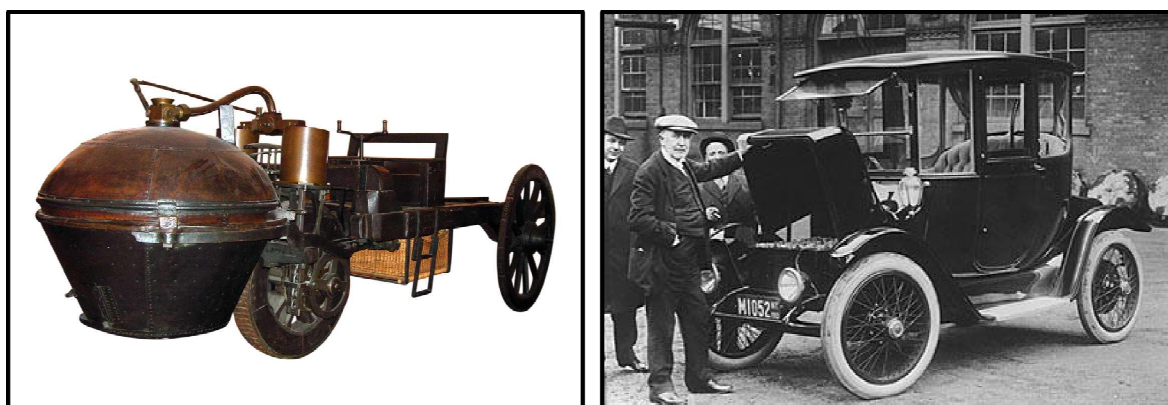
Nadchodzący kryzys naftowy może okazać się bardzo podobny do XIX-wiecznego „kryzysu końskiego łajna” – może nigdy nie nastąpić. Od kilkunastu lat dostępne są na rynku samochody hybrydowe, które spalają jedynie ułamek paliwa potrzebnego samochodom z lat 70. XX wieku. Intensywne badania w dziedzinie nowych technologii motoryzacyjnych są prowadzone w wielu kierunkach jednocześnie. Jest jeszcze dużo czasu – według najnowszych szacunków mamy co najmniej 50 lat na odejście od technologii ropy naftowej⁵.

1.2. Rozwój motoryzacji

Ludzi od zawsze pociągała wizja skonstruowania pojazdu poruszającego się samodzielnie. Dopiero w XVIII wieku po skonstruowaniu silnika parowego (1732 rok) pojawiła się technologia pozwalająca na urzeczywistnienie tych marzeń. Legenda głosi, że już w 1678 roku Ferdynand Verbiest zaprezentował cesarzowi chińskiemu pierwszy samochód parowy, jednak nie ma na to żadnych dowodów. W 1769 roku francuski oficer Nicolas-Joseph Cugnot skonstruował trójkołowy pojazd parowy (fr. *fardier a vapeur*)⁶ poruszający się z prędkością 4 km/h, czyli z prędkością spacerującego człowieka. Wynalazek Cugnota wyprzedzał swoją epokę o kilkadziesiąt lat, lecz nie

został należycie wykorzystany. W 1771 roku doszło do pierwszej w historii kolizji samochodowej – pojazd Cugnota zderzył się z murem. Wypadek oraz problemy z zapewnieniem środków finansowych na badania zmusiły armię francuską do zamknięcia projektu rozwoju pojazdów mechanicznych. Sam pojazd parowy Cugnota został jednak zachowany i znajduje się w Conservatoire National des Arts et Métiers w Paryżu (Rysunek 1), a jego jeżdżącą replikę można podziwiać w Tampa Bay Automobile Museum na Florydzie lub na stronie internetowej muzeum⁷.

Samochody parowe były później wielokrotnie modyfikowane i udoskonalane. W 1804 roku Anglik Richard Trevithick postawił swój samochód parowy na torach, czym zapoczątkował rozwój kolei żelaznej. Pojazdy parowe odgrywały dużą rolę w XIX wieku, a jeszcze na początku XX wieku większość samochodów była napędzana silnikami parowymi. Osiągały prędkość nawet 60 km/h, jednak nie mogły konkurować z pojazdami spalinowymi z uwagi na dużą masę i rozmiary silnika.



Rysunek 1. Samochód parowy opracowany przez Nicolasa Cugnota w 1769 roku (z lewej)⁸ oraz samochód elektryczny Thomasa Edisona z 1914 roku (z prawej)⁹.

W połowie XIX wieku pojawił się pomysł użycia energii elektrycznej do napędzania pojazdów. W 1835 roku niezależnie od siebie Holender Sibrandus Stratingh Groningen i Szkot Robert Anderson zaprojektowali prymitywne pojazdy elektryczne. Rozwój technologii elektrycznej był bardzo szybki i w 1899 roku pokonano barierę 100 km/h, ustanawiając rekord prędkości wynoszący 105,88 km/h. Większość samochodów elektrycznych cechowała się jednak dużą masą i niskimi osiągami (prędkość około 30 km/h, zasięg jedynie 40 km). Wszystko to spowodowało, że tanie i szybkie samochody spalinowe zdominowały rynek. Koncepcja samochodów elektrycznych, cichych i bardziej ekologicznych, została zapomniana na kilkadziesiąt lat.

Pod koniec XIX wieku w niemieckojęzycznej Europie powstały pierwsze silniki spalinowe. W 1870 roku Siegfried Markus skonstruował samochód z benzynowym silnikiem o zapłonie iskrowym. W 1886 roku Karl Benz opatentował swój trzykołowy automobil¹⁰. Równolegle pracował Gottlieb Daimler. Jednak dopiero od przełomowych rozwiązań produkcyjnych Forda T samochody spalinowe zdominowały rynek i przez następnych 100 lat nie utraciły swojej pozycji.

W latach 50. XX wieku w zakładach Forda podjęto ciekawą inicjatywę – próbowano skonstruować samochód o napędzie jądrowym – Ford Nucleon¹¹. Zbudowano prototypowy model w skali 3:8 napędzany silnikiem parowym połączonym z miniaturowym reaktorem atomowym opartym na uranie. Ford Nucleon miał mieć zasięg aż 12000 km na jednym zestawie prętów paliwowych. Prace konstrukcyjne stosunkowo szybko zawieszono z uwagi na niedostateczne zabezpieczenie przed szkodliwym promieniowaniem oraz niezbyt rozwiniętą wówczas technikę nuklearną. Duże znaczenie miały również silne obawy związane z rozwojem broni jądrowej oraz strach przed skażeniem środowiska.



Rysunek 2. Trójkołowy samochód z silnikiem benzynowym konstrukcji Karla Benza z 1886 roku (z lewej)¹² oraz prototyp Forda Nucleona z lat 50. XX wieku (z prawej)¹¹.

Od lat 70. XX wieku prowadzone są prace nad skonstruowaniem samochodów elektrycznych zasilanych bezpośrednio energią słoneczną, niewymagających dodatkowego ładowania. Samochody takie biły wielokrotnie rekordy prędkości i zasięgu, jednak z uwagi na brak dostatecznie wydajnych ogniw słonecznych, a przez to niewielkie rozwijane prędkości, samochody o napędzie słonecznym nigdy nie weszły do seryjnej produkcji.

Obecnie, w dobie „globalnego ocieplenia” i walki z „gazami cieplarnianymi”¹³ motoryzacja rozwija się wielokierunkowo. Obserwujemy renesans samochodów elektrycznych, łączenie silników spalinowych z elektrycznymi (silniki hybrydowe) oraz samochody zasilane ogniwami paliwowymi. Każdy z wielkich koncernów samochodowych ma w swojej ofercie pojazdy elektryczne, hybrydowe i napędzane wodorem. Hitem ostatnich lat okazała się Toyota Prius – najlepiej sprzedający się samochód hybrydowy (ponad 2 miliony sztuk rocznie).

Szczególnie duże nadzieje pokłada się w samochodach napędzanych ogniwami paliwowymi zasilanymi wodorem. Wodór jest paliwem niepowodującym emisji gazów cieplarnianych, a ogniwa paliwowe pozwalają osiągnąć wydajność sięgającą 50–60%. Rocznie sprzedaje się zaledwie kilka egzemplarzy samochodów wodorowych ze względu na ich bardzo wysoką cenę.



Rysunek 3. Ned – australijski samochód o napędzie słonecznym z 1999 roku, może się rozpędzić do 120 km/h (z lewej)¹⁴ oraz Toyota Prius o napędzie hybrydowym z 2006 roku (z prawej)¹⁵.

1.3. Wodór jako paliwo

Stosowane obecnie w energetyce paliwa kopalne oparte na węglu są źródłem wielu zanieczyszczeń, takich jak dwutlenek węgla, pyły, tlenki siarki i tlenki azotu. Wszystkie te zanieczyszczenia negatywnie wpływają na stan środowiska, powodując m.in. opady kwaśnych deszczów. Emisja dwutlenku węgla, będącego głównym produktem spalania paliw kopalnych, jest uważana za główną przyczynę globalnego ocieplenia. Jedynym znanym sposobem walki z efektem cieplarnianym jest ograniczanie emisji gazów cieplarnianych do atmosfery. W tym celu niektóre kraje wprowadzają roczne limity emisji CO₂ i nakładają surowe kary finansowe za ich przekroczenie. Zmusza to przemysł do wdrażania coraz bardziej ekologicznych technologii zmniejszających emisję gazów cieplarnianych do atmosfery. Zdarzają się również kuriozalne pomysły, takie jak propozycja rządu australijskiego, który rozważa odstrzał sporej części populacji wielbłądów, dzięki czemu planuje obniżyć emisję biometanu do atmosfery i z łatwością wypełni narzucone Australii limity emisji gazów cieplarnianych¹⁶. Większość wysiłków idzie jednak w stronę unowocześniania technologii wykorzystujących paliwa kopalne (np. redukcji emitowanych zanieczyszczeń) lub opracowania nowych technologii wykorzystujących alternatywne nośniki energii.

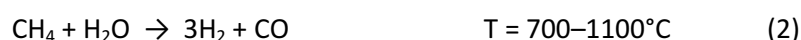
Wodór jest powszechnie uważany za bardzo obiecujący nośnik energii z uwagi na brak zanieczyszczeń wydzielanych podczas jego spalania. Jedynym produktem spalania wodoru jest para wodna, niezależnie czy spala się wodór bezpośrednio w powietrzu, czy w ogniwie paliwowym. Istnieje jednak niebezpieczeństwo zmian klimatycznych, jakie niesie ze sobą zbyt wielka produkcja pary wodnej przez samochody spalające wodór¹⁷. Nieznane są bowiem ewentualne skutki nagłego zwiększenia zawartości pary wodnej w atmosferze oraz znacznego przyspieszenia cyrkulacji wody w przyrodzie.

Poza niewątpliwymi walorami ekologicznymi wodór jest niezwykle atrakcyjny także z uwagi na dużą gęstość energii. Wodór jest ponad trzykrotnie bardziej wydajnym paliwem od benzyny na przeliczenie na jednostkę masy – w czasie spalania wodoru uwalniana jest energia 142 kJ/kg,

podczas gdy spalanie benzyny daje jedynie 47 kJ/kg¹⁸. Jeśli dodać to tego dwukrotnie większą wydajność ogniw paliwowych (45–65%)¹⁹ w porównaniu z wydajnością konwencjonalnych silników spalinowych (20–30%)¹⁸, okaże się, że samochody napędzane wodorowymi ogniwami paliwowymi potrzebują sześciokrotnie mniejszej masy paliwa niż samochody spalinowe.

Ale skąd brać wodór? Przecież na Ziemi prawie nie występuje on w stanie wolnym (zawartość wodoru gazowego w atmosferze ziemskiej nie przekracza 1 ppm). Wodór jest jednak jednym z najbardziej rozpowszechnionych pierwiastków na Ziemi, a największym jego źródłem jest woda. Proces elektrolizy wody jest znany od 1800 roku, kiedy to William Nicholson²⁰ i Johann Ritter²¹ niezależnie od siebie rozłożyli elektrochemicznie wodę na tlen i wodór. Niestety jest to proces bardzo energochłonny, więc możliwy do praktycznego wykorzystania jedynie przy zastosowaniu taniego i odnawialnego źródła energii (np. elektrownie słoneczne, wiatrowe, wodne). Ponadto elektrolizowana woda musi być czysta aby otrzymywany wodór nie był zanieczyszczony (w wyniku elektrolizy wody morskiej otrzymuje się mieszaninę wodoru i chloru). Należy opracować wydajne metody otrzymywania wodoru z wykorzystaniem odnawialnych źródeł energii. Szczególnie rozwijana jest technologia fotowoltaicznej elektrolizy wody.

Istnieje oczywiście technologia reformingu, która w dzisiejszych czasach jest główną metodą produkcji wodoru. Wodór jest uzyskiwany w reakcji metanu i wody w wysokiej temperaturze²²:



W tej reakcji obok czterech cząsteczek wodoru powstaje jedna cząsteczka dwutlenku węgla, a więc jest to technologia tak samo „ekologiczna” pod względem emisji CO₂ jak bezpośrednie spalanie węglowodorów. Jej niewątpliwą zaletą w porównaniu ze zwykłym spalaniem metanu jest jednak możliwość skumulowania i kontroli strumienia produkowanego dwutlenku węgla. CO₂ można bowiem wykorzystać w zakładach chemicznych produkujących metanol lub poddać sekwestracji, czyli magazynowaniu pod ciśnieniem w zamkniętych kopalniach lub na dnie morza. Cała idea przestawienia motoryzacji na paliwo wodorowe ma na celu całkowitą eliminację wydzielania gazów cieplarnianych. Wobec tego wykorzystanie metody reformingu do otrzymywania wodoru jest uznawane jedynie za rozwiązanie przejściowe.

Poza wymaganiami stawianymi procesowi ekologicznego otrzymywania wodoru kluczowe jest rozwiązanie problemu jego magazynowania. Wodór jako gaz ma bardzo małą gęstość (0,08988 g/dm³), wobec czego wymaga kompresji dla zminimalizowania zajmowanej objętości. Z uwagi na bardzo małe rozmiary wodór stosunkowo łatwo dyfunduje przez ciała stałe, co powoduje konieczność stosowania specjalnych materiałów izolujących do konstrukcji butli wysokociśnieniowych. Alternatywą dla sprężania wodoru może być jego skroplenie. Okazuje się jednak, że jest to proces jeszcze bardziej skomplikowany z uwagi na bardzo niską temperaturę

wrzenia wodoru ($-252,87^{\circ}\text{C}$)²³ oraz niewiele wyższą temperaturę krytyczną wodoru (-240°C)²³. Samo sprężanie wodoru jest procesem bardzo drogim, więc próby jego znacznej kompresji mogą na tyle zwiększyć jego cenę, że przestanie być konkurencyjny wobec paliwa konwencjonalnego.

Nie bez znaczenia jest również społeczny stosunek do technologii wykorzystujących wodór. Dzieci w szkole uczą się na lekcjach chemii, że wodór jest gazem łatwopalnym, a mieszanina wodoru z powietrzem jest wybuchowa. Wielu dorosłych słyszało o wypadku niemieckiego sterowca Hindenburg w Nowym Jorku w 1936 roku. Sterowiec w momencie dokowania stanął w płomieniach i runął na ziemię. Większość pasażerów jednak przeżyła wypadek, mimo że zginęło kilkadziesiąt osób. Ofiary tego wypadku nie zginęły w wyniku pożaru czy wybuchu, ale na skutek upadku! Hindenburg spadł na ziemię z wysokości kilkunastu metrów, jednak spadał z prędkością stosunkowo małą, ponieważ wciąż był częściowo wypełniony wodorem. Warto też zaznaczyć, że Hindenburg w ogóle nie wybuchł, a jedynie powoli spłonął. Czysty wodór spala się bowiem spokojnie, a jego płomienie wydają się wysoko w górę, ponieważ wodór błyskawicznie ucieka do atmosfery (Rysunek 4). Przed wprowadzeniem technologii wodorowej do powszechnego użytku trzeba więc położyć nacisk na edukację i przezwyciężenie strachu przed „wybuchowym” wodorem.



Rysunek 4. Zdjęcia porównawcze z testów bezpieczeństwa wycieku benzyny (prawa strona rysunków) oraz paliwa wodorowego (lewa strona rysunków)²⁴.

Jeśli porównać właściwości wodoru i benzyny, okaże się, że pod względem palności wodór²⁵ jest paliwem znacznie bezpieczniejszym od benzyny²⁶. Temperatura samozapłonu wodoru jest o kilkaset stopni wyższa (570°C) niż temperatura samozapłonu benzyny (280°C), a temperatura płomienia wodoru (2045°C) jest nieco niższa niż w przypadku benzyny (2200°C). Oczywiście pod wieloma względami benzyna jest bezpieczniejszym paliwem, chociażby ze względu na przechowywanie w baku pod ciśnieniem atmosferycznym, podczas gdy wodór gazowy musi być sprężany pod ciśnieniem kilkuset atmosfer.

Wodór mógłby zastąpić paliwa płynne stosowane obecnie w motoryzacji. Jednak zanim to się stanie, trzeba rozwiązać trzy podstawowe kwestie, czyli: udoskonalenie metod otrzymywania wodoru, opracowanie wydajnych metod jego magazynowania oraz obniżenie ceny ogniw paliwowych stosowanych do wysokowydajnego spalania wodoru. Nie można zapominać również o kwestiach edukacyjnych podejmowanych w celu przygotowania społeczeństwa do przejścia z technologii paliw kopalnych na paliwo wodorowe.

1.4. Wymagania stawiane magazynom wodoru

Opracowanie bezpiecznej i wydajnej metody magazynowania wodoru jest jednym z kluczowych problemów stojących na drodze do praktycznego wykorzystania paliwa wodorowego. Nowe paliwo nie powinno ustępować stosowanym obecnie paliwom kopalnym pod żadnym względem. Szczególnie ważne dla użytkowników są kwestie takie jak: zasięg pojazdu, czas uzupełnienia paliwa, jego cena oraz względy bezpieczeństwa. Z tego względu Departament Energii Stanów Zjednoczonych (*US Department of Energy, DOE*) opracował kryteria, jakie powinien spełniać magazyn wodoru, by nowy system mógł konkurować z technologiami opartymi na paliwach kopalnych. Kryteria DOE zostały wydane w 2003 roku (następnie znacznie złagodzone w 2009 roku) i stanowią punkt odniesienia dla każdego nowo opracowanego systemu magazynowania wodoru²⁷. Kryteria regulują sześć podstawowych cech magazynu wodoru: pojemność wagową, pojemność objętościową, zakres temperatury pracy, czystość wydzielanego wodoru, czas napełnienia paliwem oraz koszt magazynowanej energii (Tabela 1). Przy rozważaniach dotyczących zawartości wagowej wodoru w zbiorniku trzeba uwzględnić wagę wszystkich elementów tworzących zbiornik (przewodów, zaworów, warstw izolacyjnych, obudowy) oraz wagę samego paliwa. Wymagania DOE dotyczą wszystkich magazynów wodoru bez względu na mechanizm przechowywania, a więc magazynów chemicznych, fizycznych i zbiorników wysokociśnieniowych.

Tabela 1. Kryteria DOE dotyczące właściwości magazynów wodoru wydane w 2009 roku.

	2010	2015	Docelowe
zawartość wagowa użytecznego H ₂	4,5%	5,5%	7,5%
zawartość objętościowa użytecznego H ₂	28 g/dm ³	40 g/dm ³	70 g/dm ³
zakres temperatur pracy zbiornika H ₂	−30/+50°C	−30/+50°C	−40/+60°C
czystość wydzielanego H ₂	99,97% (suchy)	99,97% (suchy)	99,97% (suchy)
czas napełnienia zbiornika paliwem	4,2 min	3,3 min	2,5 min
koszt magazynowanej energii	4 \$/kWh	2,3 \$/kWh	1,5 \$/kWh

Wagowa i objętościowa zawartość wodoru w całym systemie magazynującym to kryteria o znaczeniu ekonomicznym. Szczególnie kryterium wagowe ma duże znaczenie, ponieważ od masy systemu magazynującego paliwo w dużej mierze zależy ekonomika użytkowania pojazdu. Im większa efektywna zawartość wodoru w zbiorniku, tym mniejsza tzw. martwa masa zbiornika, która na stałe zwiększa wagę pojazdu. DOE ustalił docelową efektywną zawartość wodoru na poziomie 7,5%. Może się wydawać, że 7,5% to wartość bardzo mała i łatwa do osiągnięcia, szczególnie gdy mamy świadomość, że efektywna zawartość paliw kopalnych w zbiornikach paliwowych przekracza 90%. Okazuje się jednak, że tylko zbiorniki wysokociśnieniowe spełniają to kryterium, podczas gdy współczesne magazyny wiążące wodór chemicznie lub fizycznie nawet nie zbliżają się do granicy 7,5%. Nie oznacza to jednak, że kryterium wagowe jest bardzo wygórowane, dopiero bowiem osiągnięcie granicy około 16% wagowych wodoru w całkowitej masie baku ($\frac{1}{6}$ masy paliwa konwencjonalnego, wodór jest sześciokrotnie bardziej wydajnym paliwem niż benzyna), pozwoli pojazdom wodorowym konkurować na zasadach rynkowych z samochodami benzynowymi (przy założeniu, że 1 kg H_2 kosztuje tyle co 1 kg ropy lub benzyny).

Zawartość objętościowa użytecznego wodoru w całej objętości baku jest również niezwykle ważna. Oczywiście objętość układu magazynującego powinna być jak najmniejsza, by móc zmagazynować możliwie dużo paliwa bez konieczności zbytniego rozbudowywania baku. Docelowa zawartość objętościowa 70 g/dm³ oznacza, że wodór w zbiorniku będzie sprężony prawie 800-krotnie, przy zaniedbywalnej objętości obudowy zbiornika oraz instalacji.

Docelowy zakres temperatur pracy zbiornika wodoru został ustalony w granicach od -40°C do +60°C. Zakres temperatur dotyczy warunków, w których będzie możliwe szybkie i wydajne napełnianie zbiornika przy użyciu sprężonego gazowego wodoru. Pozwoli to na korzystanie z magazynu wodoru praktycznie w każdych warunkach atmosferycznych, we wszystkich strefach klimatycznych. Proces wydzielania wodoru może jednak zachodzić w temperaturach nieco wyższych, które mogą być wygenerowane w prosty sposób bezpośrednio w zbiorniku.

Kryterium czystości wodoru od razu zostało sformułowane bardzo ostro – wymagana jest czystość sięgająca 99,97%, z zastrzeżeniem, że wodór musi być suchy. Oznacza to, że wszelkie zanieczyszczenia nie mogą w sumie przekroczyć zawartości 300 ppm. Wymóg wysokiej czystości wodoru wynika z ogromnej czułości niektórych elementów ogniw paliwowych na zanieczyszczenia. Szczególnie wrażliwe są ogniwa paliwowe oparte na protonowo-wymiennych membranach polimerowych (ang. *proton exchange membrane*, PEM) oraz katalizatorach platynowych, które bardzo łatwo jest zatruć, czyli na stałe zdezaktywować. Już niewielka ilość tlenku węgla lub związków heterocyklicznych zawierających siarkę lub azot może zniszczyć katalizator. Równie niebezpieczny jest amoniak, którego zawartość już na poziomie ppm może zniszczyć nie tylko katalizator platynowy, ale również membrany PEM^{28,29}.

Czas napełniania zbiornika paliwem został określony przez DOE, by zwrócić uwagę na kwestię wygody użytkowania samochodów na wodór. Kierowcy przyzwyczajeni do szybkiego tankowania paliwa na stacjach benzynowych będą chcieli równie szybko uzupełniać wodór do swoich samochodów. Kryterium czasu napełniania jest bardzo istotne i może zaważyć nawet na niepowodzeniu pozornie obiecujących projektów. To właśnie długi czas regeneracji baterii (obok dużej wagi akumulatorów i wysokiej ceny samochodów) jest jedną z głównych przyczyn hamujących rozwój branży samochodów elektrycznych od przeszło 100 lat.

Niezwykle ważne są też kwestie finansowe. System magazynowania wodoru stosowany na skalę masową nie może być drogi ani w produkcji, ani w eksploatacji. Konieczność użycia drogich i rzadkich materiałów do jego produkcji może zadecydować o rezygnacji z danego rozwiązania. Substraty potrzebne do produkcji zbiornika wodoru muszą być tanie, szeroko rozpowszechnione i łatwo dostępne, przy zachowaniu dużej czystości. Z tego względu użycie domieszek drogich metali ciężkich stosowanych w katalizatorach musi być ograniczone do minimum.

Ważna jest również kwestia żywotności układu magazynującego oraz odwracalności procesu magazynowania wodoru. Nowa technologia nie uzyska przecież społecznej akceptacji i popularności, jeśli samochody będą wymagały częstych napraw. To samo dotyczy odwracalności układu – nie można dopuścić do nieodwracalnych strat wodoru generowanych przez niedoskonałość systemu oraz pogarszanie się zdolności magazynujących z każdym kolejnym cyklem ładowania. Odwracalność jest bardzo istotna podczas codziennego stosowania systemu. Układy magazynujące wodór projektuje się tak, by wytrzymywały bez znacznego pogorszenia właściwości przynajmniej 1500 cykli ładowania i rozładowania (4 lata przy codziennym ładowaniu, 5000 godzin pracy, przejechany dystans około 240000 km)²⁷. Wiąże się to z okresową koniecznością wymiany całego systemu w momencie, gdy parametry pracy spadną tak znacznie, że przestanie on spełniać swoje zadania. Kryterium odwracalności dotyczy w większym stopniu chemicznych niż fizycznych metod magazynowania wodoru.

Dobry zbiornik wodoru powinien być jednak przede wszystkim bezpieczny. Bezpieczny zarówno dla ludzi znajdujących się bezpośrednio w pojeździe i dla osób trzecich, jak również niegroźny dla środowiska. W razie awarii lub wypadku i rozszczelnienia układ magazynujący musi być nietoksyczny i pozostać neutralny dla otoczenia. Materiał, z którego jest wykonany, powinien być niepalny i niewybuchowy. Ponadto powinien być odporny na działanie powietrza i wody, a przynajmniej nie reagować z nimi w sposób niebezpieczny dla otoczenia (wybuchowo lub z wytworzeniem niebezpiecznych lub toksycznych produktów). Kwestia bezpieczeństwa jest szczególnie istotna, jeśli się weźmie pod uwagę obawy społeczne związane z paliwem wodorowym. W związku z tym standardy bezpieczeństwa muszą być wygórowane, by przekonać przyszłych użytkowników do zalet stosowania technologii wodorowej.

Spełnienie wszystkich sześciu wymogów jednocześnie pozwoli na skuteczne konkutowanie technologii wodorowej ze stosowaną obecnie technologią opartą na paliwach kopalnych. Biorąc pod uwagę znaczny postęp prac badawczych na całym świecie, opracowanie systemów spełniających wszystkie kryteria DOE wydaje się z pozoru tylko kwestią czasu. W rzeczywistości jest to jednak dość odległa perspektywa.

1.5. Typy zbiorników wodoru

Podczas wieloletniego rozwoju technologii wodorowej opracowano wiele różnych metod magazynowania wodoru. Można wyróżnić cztery zasadnicze grupy metod: magazynowanie gazu pod zwiększonym ciśnieniem, magazynowanie skroplonego wodoru, magazynowanie fizyczne (fizysorpcja) oraz magazynowanie chemiczne (chemisorpcja). Każda z metod ma swoje zalety, ale żadna nie jest wolna od wad. W tabeli przedstawiono porównanie chemicznych magazynów wodoru z wodorem cząsteczkowym w różnych stanach skupienia.

Tabela 2. Porównanie zawartości wodoru w wybranych chemicznych magazynach wodoru z parametrami wodoru cząsteczkowego w różnych stanach skupienia.

substancja	ilość atomów H $\cdot 10^{22}/\text{cm}^3$	zawartość wodoru
H ₂ gazowy, p = 200 bar, T = 25°C	1,0	100%
H ₂ ciekły, T = 20,3 K (–253°C)	4,2	100%
H ₂ stały, T = 4,2 K (–269°C)	5,3	100%
Mg ₂ NiH ₄	5,9	3,6%
LaNi ₅ H ₆	5,5	1,4%
AlH ₃	9,0	10,0%
LiH	5,9	12,6%
NH ₃ BH ₃	9,1	19,6%

1.5.1. Kompresyjne zbiorniki wodoru

Najprostszym sposobem efektywnego magazynowania dużych ilości wodoru jest jego sprężenie lub skroplenie. Magazynowanie w formie skompresowanej jest najlepsze z punktu widzenia czystości uwalnianego wodoru, odwracalności układu oraz szybkości uzupełnienia paliwa. Wodór sprężony/skroplony ma przecież po rozprężeniu/odparowaniu tę samą czystość co przed sprężeniem (o ile nie ma w układzie nieszczelności mogących być źródłem zanieczyszczeń). Odwracalność układu wynosi 100%, ponieważ cały wprowadzony wodór można odzyskać z powrotem, by następnie wprowadzić do zbiornika kolejną, taką samą porcję gazu. Czas napełniania zbiornika jest porównywalny z czasem napełniania tradycyjnego zbiornika benzyny.

Technologia magazynowania kompresyjnego jest obecnie najbardziej rozwiniętą metodą magazynowania wodoru, co stawia ją w uprzywilejowanej sytuacji rynkowej. Zbiorniki wysokociśnieniowe wykorzystuje się do zasilania produkowanych obecnie samochodów wodorowych. W ciągu ostatnich kilku lat włożono wiele pracy w ich udoskonalenie. Dostępne są na rynku m.in. zbiorniki kompresujące o dopuszczalnym ciśnieniu 350 atmosfer i 700 atmosfer.

Z uwagi na bardzo małe rozmiary cząsteczki H_2 (długość wiązania H–H: 0,74 Å) wodór ma zdolność dyfuzji przez ciała stałe (szczególnie metale), co jest źródłem dużych strat podczas magazynowania pod zwiększonym ciśnieniem nawet przy zastosowaniu najlepszych izolacji. Żeby zminimalizować straty, stosuje się konstrukcje wielowarstwowe. Dodatkowo zbiorniki wykłada się od środka aktywnymi powłokami polimerowymi zapobiegającymi ulatnianiu się wodoru. Warstwy z polimerów przewodzących pełnią rolę elektrod i są ułożone tak, by w zewnętrznej warstwie utleniać ulatniający się wodór cząsteczkowy do jonów H^+ , transportować go do wewnętrznej warstwy polimerowej, gdzie następuje jego redukcja z powrotem do wodoru cząsteczkowego. W ten sposób dodatkowo uszczelnia się zbiorniki, aktywnie zapobiegając stratom wodoru³⁰.

1.5.1.1. Wysokociśnieniowe zbiorniki gazowego wodoru

Pozornie najprostszy sposób magazynowania wodoru (sprężenie pod wysokim ciśnieniem) jest niekorzystny z powodu dużej objętości, jaką zajmuje zbiornik wysokociśnieniowy. Wodór, mimo że jest paliwem trzykrotnie bardziej wydajnym od benzyny w przeliczeniu na swoją masę, jest dużo mniej wydajny od benzyny w przeliczeniu na objętość. Wodór jest bowiem niezwykle lekkim gazem o masie molowej 2,016 g/mol, a jego gęstość wynosi zaledwie 0,08988 g/dm³. Niewielka gęstość wodoru zmusza do jego większej kompresji. Z kolei im większe ciśnienie wodoru tym większe odchylenia dodatnie od charakterystyki gazu idealnego, tzn. im większe ciśnienie tym mniejszy przyrost stopnia kompresji.

Aby spełnić docelowe wymagania DOE dotyczące zawartości objętościowej (70 g/dm³), wodór musiałby być sprężony pod ciśnieniem 778 atmosfer (uwzględniając jedynie objętość wodoru). Obecnie najlepsze zbiorniki pozwalają magazynować wodór pod ciśnieniem 700 atmosfer, co daje 63 g/dm³ przy zaniedbaniu objętości obudowy zbiornika oraz instalacji. Jeśli uwzględnić objętość całego zbiornika, okaże się, że zawartość wodoru to jedynie 28 g/dm³.

Spełnienie docelowego objętościowego kryterium DOE (70 g/dm³) jest obecnie niemożliwe³¹. Jeśli chodzi jednak o rozmiary zbiorników wysokociśnieniowych w stosunku do objętości zajmowanej przez skompresowany wodór, okazuje się, że są one całkiem wydajne. W zbiornikach na 350 atmosfer aż 81% objętości jest dostępne dla wodoru. W zbiornikach o ciśnieniu nominalnym 700 atmosfer, z uwagi na konieczność zastosowania grubszych ścian, jedynie 70%.

Zbiorniki wysokociśnieniowe spełniają jednak wagowe kryterium DOE. Te o niższym ciśnieniu nominalnym przeważnie mają lepszą charakterystykę wagową i spełniają kryterium DOE 2015 (5,5%) z uwagi na cieńsze obudowy, a co za tym idzie mniejszą masę własną zbiornika. Szacuje się jednak, że przy zastosowaniu obecnych technologii magazynowania wysokociśnieniowego nie uda się pokonać granicy 7,5% wagowych³².

Jedynym niebezpieczeństwem związanym z kryterium zakresu temperaturowego pracy zbiorników wysokociśnieniowych jest wzrost ciśnienia gazu wywołany wzrostem temperatury otoczenia. Nominalne maksymalne ciśnienie zbiornika wysokociśnieniowego podawane jest w temperaturze pokojowej. Według wymagań DOE zbiornik wodoru musi pozostać sprawny i bezpieczny w temperaturze +60°C. Wzrost temperatury z 25°C do 60°C powoduje stosunkowo niewielki wzrost ciśnienia sprężonego gazu – o około 12%. Zbiorniki wysokociśnieniowe są bowiem tak projektowane, by sprostać ciśnieniom wyższym od nominalnego o 25%.

Zbiorniki wysokociśnieniowe są obecnie bezkonkurencyjne pod wieloma względami: czas tankowania nie przekracza 5 minut, wytrzymałość zbiornika na powtarzające się cykle ładowania i rozładowania sięga 5500 cykli (ponad 15 lat przy codziennym tankowaniu), kryterium czystości jest spełnione. W połączeniu z dobrymi parametrami objętościowymi i wagowymi powoduje to, że zbiorniki wysokociśnieniowe są obecnie najczęściej wykorzystywane przy konstrukcji samochodów napędzanych wodorem. Z drugiej jednak strony jest to technologia na tyle już rozwinięta, że o jakikolwiek dalszy postęp jest bardzo trudno – szczególnie jeśli chodzi o parametry objętościowe, które niestety nie mogą być znacząco lepsze niż obecnie.

1.5.1.2. Zbiorniki na ciekły wodór

Zbiorniki na sprężony wodór nie spełniają m.in. kryterium objętościowego DOE z uwagi na bardzo małą gęstość gazowego wodoru. Sytuację poprawia skroplenie wodoru, który w postaci ciekłej ma gęstość 0,07 g/cm³, czyli prawie 1000 razy więcej niż wodór gazowy w warunkach normalnych. Ciekły wodór jest jedną z najbardziej rzadkich cieczy znanych człowiekowi (dla porównania gęstość ciekłego helu to 0,125 g/cm³). Zbiorniki na ciekły wodór spełniają kryterium objętościowe (przy zaniedbaniu objętości własnej zbiornika) oraz wszystkie kryteria spełniane przez zbiorniki na sprężony wodór gazowy. Wydawać by się mogło, że jest to rozwiązanie idealne.

Główną wadą przechowywania wodoru w postaci skroplonej są wysokie koszty. Wodór ma bardzo niską temperaturę wrzenia (-252,87°C; 20,28 K) i temperaturę krytyczną (-240°C; 32,97 K)²³, dlatego utrzymanie wodoru w fazie ciekłej wymaga chłodzenia do temperatury poniżej -240°C. W związku z tym pierwszego skroplenia wodoru (metodą ekstrakcyjną) dokonał James Dewar³³ dopiero w 1898 roku – 15 lat po skropleniu azotu (1883 rok, Zygmunt Wróblewski i Karol Olszewski³⁴), ale 10 lat przed skropleniem helu (1908 rok, Heike Kamerlingh Onnes³⁵). Sam etap

skraplania podwyższa koszt wodoru o ponad 30%, a nakłady energii wykorzystane na skroplenie nie są rekompensowane przez uzyskane korzyści objętościowe magazynowania. Dodatkowe straty są generowane podczas procesu napełniania zbiornika. Duża część wodoru (30–50%) jest tracona na samo wstępne ochłodzenie linii przesyłowych do temperatury 20,28 K, co dodatkowo zwiększa całkowity koszt magazynowania paliwa.

Problematyczne jest również utrzymanie wodoru w fazie ciekłej. Z powodu bardzo niskiej temperatury wrzenia wodoru zbiorniki wymagają specjalnej konstrukcji zapewniającej odpowiednią izolację termiczną przechowywanego paliwa. Niestety żadna znana forma izolacji termicznej nie jest idealna, co powoduje powolne odparowywanie wodoru ze zbiornika (ang. *boil-off*)³⁶. Z tego powodu zbiorniki na ciekły wodór nie mogą być szczelnie zamknięte, by nie dopuścić do niebezpiecznego wzrostu ciśnienia wewnątrz zbiornika, co mogłoby grozić wybuchem.

Zbiorniki na ciekły wodór są jednak wykorzystywane komercyjnie. Pozwalają one na jednorazowe zmagazynowanie znacznie większej ilości paliwa na pokładzie samochodu, co wydatnie zwiększa jego zasięg. Korzystając z ciekłego wodoru, można średnio przejechać 440 km³⁷ (GM Opel HydroGen1, 400 km; Daimler Chrysler NECAR-4, 450 km). Dla porównania – samochody na gazowy wodór mają średni zasięg około 250 km (Hyundai Santa Fe FCEV, 160 km; Toyota FCHV-4, 250 km; Ford Focus FCV, 320 km). Niestety z uwagi na odparowywanie wodoru ze zbiorników już po miesiącu od zatankowania zbiorniki są puste nawet bez korzystania z samochodu.

1.5.1.3. Kriokompresyjne zbiorniki wodoru

Obecnie stosuje się zbiorniki wysokociśnieniowe na gazowy wodór oraz zbiorniki z izolacją termiczną na wodór skroplony. Każda z tych technologii ma swoje zalety, ale żadna nie jest wolna od wad. Kupując samochód, trudno zdecydować, które z tych dwóch rozwiązań okaże się dla nas korzystniejsze i wygodniejsze w codziennym zastosowaniu.

Opracowano uniwersalny kriokompresyjny system magazynowania wodoru, gdzie zbiornik jest przystosowany do przyjęcia zarówno ciekłego, jak i gazowego wodoru³⁸. Daje to dużą swobodę użytkownikowi, który nie jest zobligowany do korzystania z jednego rodzaju paliwa. W zależności od potrzeb można tankować droższy wodór ciekły, co pozwala zwiększyć zasięg samochodu, lub tańszy wodór gazowy, gdy dalekie podróże nie są konieczne.

Systemy kriokompresyjne nie są jeszcze tak rozwinięte jak klasyczne kompresyjne zbiorniki wodoru, a co więcej – dużo od nich droższe. Spełniają jednak większość wymagań DOE poza kosztem całkowitym magazynowania wodoru oraz kryterium objętościowym – obecnie możliwe jest zmagazynowanie 40 g/dm³, co spełnia kryterium DOE 2015, ale daleko jeszcze do spełniania kryteriów docelowych.

1.5.2. Sorpcyjne zbiorniki wodoru

Odminnym podejściem do magazynowania wodoru jest wykorzystywanie jego oddziaływań z materiałem szczelnie wypełniającym wnętrze zbiornika. W takim rozwiązaniu wewnątrz zbiornika praktycznie nie ma wodoru w postaci gazowej, który można przypadkowo uwolnić, rozszczelniając układ. Wodór jest związany, a do jego uwolnienia potrzebne jest dostarczenie energii. Wodór może być związany z materiałem wypełniającym zbiornik fizycznie, adsorbując się na mikroporowatej powierzchni adsorbentu (fizysorpcja), lub chemicznie, tworząc trwałe wiązania chemiczne z adsorbentem (chemisorpcja).

Ogromną zaletą magazynowania wodoru w postaci związanej jest brak problemów wynikających z jego fizycznych właściwości (niska temperatura wrzenia, mała gęstość). Konstrukcja zbiornika jest dużo prostsza w porównaniu ze zbiornikami wysokociśnieniowymi, co znacznie zmniejsza koszt magazynowania. Co więcej – lekkie i cienkościenne zbiorniki dają mniejszy wkład do masy i objętości całkowitej układu magazynującego.

Brak wysokiego ciśnienia wewnątrz zbiornika zmniejsza ryzyko wybuchu oraz ułatwia się wodoru, co znacznie zwiększa bezpieczeństwo instalacji. Brak ciekłego wodoru w układzie eliminuje zagrożenia takie, jak możliwość wystąpienia odmrożeń i niebezpieczeństwo uduszenia spowodowanego szybkim odparowaniem dużej ilości wodoru w pomieszczeniu zamkniętym.

Idea działania stałych sorpcyjnych magazynów wodoru jest bardzo prosta – układ chłonie wodór gazowy w temperaturze pokojowej, a następnie uwalnia wodór w wyższej temperaturze wygenerowanej bezpośrednio wewnątrz zbiornika paliwowego. Pozwala to na szybkie ładowanie zbiorników na stacjach paliwowych oraz zapewnia stabilność systemu w stanie spoczynku. Procesy ładowania i rozładowania zbiornika powinny być odwracalne i zachodzić samorzutnie po zapewnieniu odpowiednich warunków zewnętrznych (temperatura, ciśnienie wodoru). Żeby zapewnić tę odwracalność, efekty cieplne towarzyszące procesowi powinny być niewielkie, a entalpia swobodna powinna być bliska zeru – wówczas lekko zmieniając warunki panujące wewnątrz zbiornika, można dowolnie sterować termodynamiką procesu i przesunąć równowagę w stronę wydzielania lub chłonięcia wodoru.

Temperatura desorpcji wodoru powinna się mieścić w zakresie temperatur 60–90°C²⁷. Temperatura 60°C jest na tyle wysoka, aby jej spontaniczne, przypadkowe przekroczenie w słoneczny dzień było praktycznie niemożliwe. Z drugiej strony temperatura 90°C jest wystarczająco niska, aby jej osiągnięcie w niewielkiej, izolowanej objętości wewnątrz zbiornika nie pochłaniało dużej ilości energii. Jednocześnie temperatura wodoru trafiającego do ogniwa paliwowego musi się mieścić w zakresie 50–90°C, żeby nie uszkodzić delikatnych membran PEM, będących jednym z najważniejszych elementów ogniwa (problem wysychania membran). Trwają obecnie badania nad opracowaniem membran odpornych na temperaturę rzędu 150°C³⁹.

Termodynamika procesów sorpcji i desorpcji wodoru jest zdominowana przez obecność gazowego produktu. Zmiana entropii układu spowodowana sorpcją gazowego wodoru i wiązaniem go w ciele stałym jest ujemna i wynosi dla większości układów $-130,7 \text{ J/mol(H}_2\text{)}\cdot\text{K}$, co odpowiada entropii gazowego wodoru. Wkład entropowy ($T\Delta S$) w temperaturze pokojowej wynosi zatem około $-39 \text{ kJ/mol(H}_2\text{)}$. W związku z tym optymalną sytuację osiągamy, jeśli proces wiązania wodoru jest egzotermiczny i również osiąga wartość około $-39 \text{ kJ/mol(H}_2\text{)}$ (około $-0,4 \text{ eV}$ na cząsteczkę H_2). Wówczas w temperaturze pokojowej pod ciśnieniem atmosferycznym entalpia swobodna przyjmuje wartość bliską zero, odpowiadającą stanowi równowagi termicznej.

$$\Delta H^\circ_{\text{tw}} = -39 \text{ kJ/mol}$$

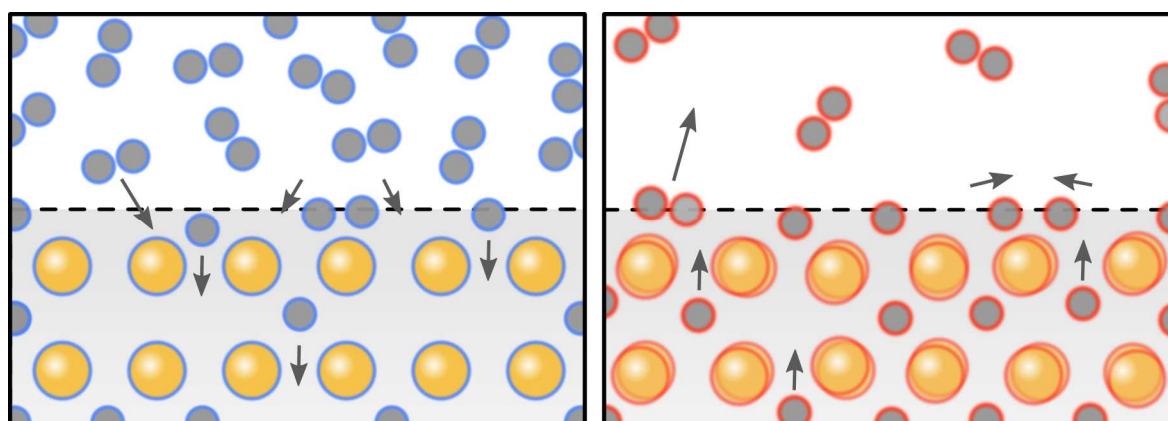
$$T\Delta S^\circ_{\text{tw}} = 297 \text{ K} \cdot (-130,7 \text{ J/mol}\cdot\text{K}) = -39 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{tw}} = \Delta H^\circ_{\text{tw}} - T\Delta S^\circ_{\text{tw}} \approx 0 \text{ kJ/mol}$$

Proces desorpcji jest wówczas napędzany jedynie korzyścią entropową wydzielania gazu, która zaczyna dominować w podwyższonej temperaturze (np. $60\text{--}90^\circ\text{C}$) przesuwając równowagę reakcji w stronę wydzielania wodoru. Z kolei proces sorpcji wodoru napędzany jest egzotermicznym efektem entalpowym. W temperaturze pokojowej pod zwiększonym ciśnieniem wodoru (np. 30 atmosfer) równowaga reakcji przesuwana jest w stronę sorpcji wodoru gazowego.

Układy, których termodynamika różni się od tego modelowego przykładu, nie powinny pracować odwracalnie. Związki egzotermicznie wydzielające wodór powinny go hipotetycznie absorbować w procesie endotermicznym. Taki endotermiczny proces sorpcji wodoru nie może być samorzutny, gdyż nie ma ujemnego czynnika entalpowego równoważącego czynnik entropowy.

W związku z równowagą pomiędzy procesami sorpcji i desorpcji wodoru należy zwrócić szczególną uwagę na kwestię chłodzenia zbiornika podczas jego napełniania⁴⁰. Dla zapewnienia samorzutności egzotermicznego procesu sorpcji należy sprawnie odprowadzać ciepło z układu, by nie dopuścić do przegrzania zbiornika i dominacji efektu entropowego.



Rysunek 5. Ilustracja przedstawiająca pracę idealnego chemicznego magazynu wodoru: sorpcja wodoru w temperaturze pokojowej napędzana efektem entalpowym (z lewej) oraz desorpcja wodoru w podwyższonej temperaturze napędzana efektem entropowym⁴¹.

Temperatura niezbędna do wydzielenia wodoru powinna być uzyskiwana na bieżąco, w miarę zapotrzebowania, bezpośrednio wewnątrz zbiornika. Zdesorbowany wodór zbierałby się w układzie pod zwiększonym ciśnieniem, a następnie za pomocą zaworów i linii przesyłowych trafiałby do ogniwa paliwowego. W momencie zaprzestania ogrzewania temperatura wewnątrz zbiornika spadałaby do temperatury pokojowej, a niewykorzystany wodór znajdujący się jeszcze w zbiorniku pod zwiększonym ciśnieniem samoczynnie ulegałby ponownej sorpcji.

Sorpcyjne zbiorniki wodoru muszą spełniać dodatkowe kryteria dotyczące objętości i masy własnej układu. Najlepszym rozwiązaniem jest opracowanie układu o małej masie molowej i dużej gęstości, najlepiej zbudowanego jedynie z lekkich pierwiastków (Rysunek 6). Możliwe jest użycie domieszek cięższych pierwiastków (w roli katalizatora), należy jednak zbilansować zyski i straty i zdecydować, co jest ważniejsze – zmniejszenie martwej masy układu czy poprawa jego działania.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn		Fl		Lv		
La		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
Ac		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	Nb	Lo		

Rysunek 6. 12 najbliższych pierwiastków proponowanych do syntezy wydajnych magazynów wodoru zaznaczono kolorem zielonym: ${}^3\text{Li}$, ${}^4\text{Be}$, ${}^5\text{B}$, ${}^6\text{C}$, ${}^7\text{N}$, ${}^8\text{O}$, ${}^9\text{F}$, ${}^{11}\text{Na}$, ${}^{12}\text{Mg}$, ${}^{13}\text{Al}$, ${}^{14}\text{Si}$, ${}^{15}\text{P}$. Dwuskładnikowe połączenia wodoru z Be, B i P są niestety bardzo toksyczne oraz łatwopalne.

Bardzo ważne są również kwestie finansowe. Do masowej produkcji nigdy nie trafiają rozwiązania drogie ze względu na swoją konstrukcję lub ze względu na wykorzystane materiały. Użycie rzadkich i drogich metali do produkcji materiału wodorochłonnego nie może być zbyt duże ze względu na koszty materiałowe, gdyż może dodatkowo podnieść cenę tych pierwiastków i przyczynić się do szybkiego wyczerpania złóż.

Oczywiście zbiorniki pracujące odwracalnie, czyli zdolne do sorpcji i desorpcji wodoru, nie są jedynym możliwym rozwiązaniem. Można sobie wyobrazić system jednorazowych wymiennych zbiorników paliwa wodorowego (podobnych w zamyśle do jednorazowych baterii), które kupuje się na stacji paliwowej i umieszcza w samochodzie. Po ich zużyciu można by je wymieniać na nowe, a regenerację zużytych zbiorników prowadziłoby się w zakładzie przemysłowym. Wówczas liczyłaby się jedynie możliwość sprawnej desorpcji wodoru, a nie szybkość jego ładowania.

1.5.2.1. Fizysoptycyne magazyny wodoru

Wodór może adsorbować się na powierzchni materiału wodorochłonnego za pomocą sił van der Waalsa lub za pomocą oddziaływań dipol–dipol indukowany. Mówi się wówczas o fizysoptycji, ponieważ wodór nie tworzy z adsorbentem trwałego związku chemicznego (w odróżnieniu od chemisorpcji). Zaletą takich układów jest odwracalność procesu sorpcji wodoru – łatwo jest go związać (zwiększając ciśnienie wodoru) i łatwo jest go odzyskać (podwyższając temperaturę).

Adsorpcja fizyczna wodoru zachodzi jedynie na powierzchni materiału wodorochłonnego, wodór nie wchodzi do głębi fazy stałej. Z tego powodu do adsorpcji używa się ciał stałych o bardzo rozwiniętej powierzchni, czyli ciał mikroporowatych i nanoporowatych. Najczęściej badane są układy oparte na węglu, takie jak węgiel aktywowany (z możliwymi domieszkami i modyfikacjami składu), układy zbudowane z nanorurek, różnego rodzaju adsorbenty polimerowe, zeolity oraz układy zawierające metale i związki organiczne (ang. *metal organic frameworks*, MOF's)⁴².

Wodór gazowy jest substancją adsorbującą się bardzo słabo nawet na bardzo rozwiniętych powierzchniach. Cząsteczki H_2 mają bardzo małą energię wzajemnego oddziaływania⁴³ co przejawia się w bardzo niskiej temperaturze wrzenia (20,28 K) wodoru. Z tego powodu cząsteczki H_2 mogą się osadzać na powierzchni adsorbentu tylko w postaci monowarstwy. Tworzenie warstw podwójnych i grubszych byłoby niemal tożsame z tworzeniem fazy ciekłej, co jest niemożliwe w temperaturze powyżej 20,28 K.

Najbardziej wydajne węglowe układy fizysoptycyne są w stanie zmagazynować w warunkach normalnych zaledwie 0,46% wagowych wodoru⁴⁴. Wyniki są tak słabe z powodu wysokiej temperatury operacyjnej i nie da się ich znacząco polepszyć z uwagi na ograniczone możliwości rozwijania powierzchni aktywnej porowatych materiałów wodorochłonnych.

Sytuację poprawia obniżenie temperatury układu. Entalpia adsorpcji wodoru waha się w granicach 4–10 kJ/mol^{40,44,45}. W warunkach normalnych jest to wartość wielokrotnie niższa niż czynnik entropowy gazowego wodoru (ok. –39 kJ/mol), wobec czego równowaga jest przesunięta w stronę desorpcji wodoru. Dopiero w temperaturze ciekłego azotu (77 K) człon entropowy zmniejsza się do wartości około –10 kJ/mol i może zostać zbilansowany przez efekt entalpowy. Przy pełnym pokryciu nanoporowatej powierzchni monowarstwą cząsteczek H_2 można by teoretycznie zmagazynować 3% wodoru⁴⁶. W praktyce osiąga się adsorpcję na poziomie 2,5%⁴⁴.

Efekt entropowy może zostać ograniczony także poprzez zwiększenie ciśnienia wodoru⁴⁷. Umożliwia to przesunięcie równowagi w stronę adsorpcji. Ponowna desorpcja wodoru następuje po zwykłym obniżeniu ciśnienia w zbiorniku. Wysokociśnieniowe węglowe układy adsorpcyjne pozwalają na osiągnięcie zawartości wodoru na poziomie 3% przy ciśnieniu rzędu 20 atmosfer w temperaturze 77 K⁴⁸. W porównaniu ze zbiornikami kompresyjnymi daje to tę przewagę, że podobne zawartości wodoru są możliwe do osiągnięcia przy użyciu zdecydowanie niższych ciśnień.

1.5.2.2. Chemiczne magazyny wodoru

Możliwe jest również przechowywanie wodoru w stanie trwale związanym w postaci związków chemicznych. Wykorzystanie takich związków jako materiałów wodorochłonnych wypełniających zbiornik paliwowy ma wiele zalet. Po pierwsze nie wymaga stosowania wysokiego ciśnienia wewnątrz zbiornika, co pozwala na konstruowanie zbiorników cienkościennych niezwiększających „martwej masy” układu. Po drugie gęstość wodoru w stanie związanym chemicznie często jest dużo większa w porównaniu z gęstością ciekłego wodoru. Na przykład jeśli porównamy jeden litr wody i jeden litr ciekłego wodoru, okaże się, że w wodzie znajduje się 55,5 mola H_2 , a w ciekłym wodorze zaledwie 45 moli H_2 . Mimo że woda zawiera jedynie 11,1% wagowych wodoru, to jest bardziej wydajnym układem magazynującym niż ciekły wodór. Magazynowanie wodoru w postaci stałych związków chemicznych może być bardzo efektywne.

Znanych jest wiele związków chemicznych zawierających znaczne ilości wodoru, ale na razie nie jest znany żaden układ spełniający wszystkie wymagania DOE stawiane stałym magazynom wodoru. Dla przykładu metan – związek o rekordowo wysokiej zawartości wodoru (25% wagowych) – nigdy nie będzie brany pod uwagę przy konstruowaniu magazynu wodoru, ponieważ w warunkach normalnych jest gazem oraz ma zbyt wysoką temperaturę rozkładu przekraczającą $1000^{\circ}C$ (z zastosowaniem katalizatora $950^{\circ}C$)⁴⁹. Dużo niższą, choć wciąż zbyt wysoką, temperaturę rozkładu ($250\text{--}400^{\circ}C$) mają niektóre stałe wodorki (BeH_2 , MgH_2 , $LiBH_4$)⁵⁰. Istnieją też związki rozkładające się samorzutnie już poniżej temperatury pokojowej (np. NH_4BH_4 , $LiAlH_4$)⁵⁰.

Znane są jednak układy spełniające niektóre kryteria DOE. Na przykład glinowodorek sodu ($NaAlH_4$) o zawartości wodoru 7,4% w postaci czystej rozkłada się z wydzielaniem wodoru w temperaturze $229\text{--}247^{\circ}C$ ⁵¹. Niewielki dodatek katalizatora (dwutlenek tytanu, TiO_2) obniża temperaturę desorpcji do $125^{\circ}C$ oraz znacząco polepsza kinetykę i odwracalność procesu sorpcji wodoru⁵¹. Niestety obecność katalizatora zawierającego tytan obniża efektywną zawartość wodoru do 5,5%, co przekreśla możliwość praktycznego wykorzystania tego układu jako stałego magazynu wodoru. Mimo tych wad jest to znakomity i obecnie najlepszy układ referencyjny.

Układem o doskonałej odwracalności i temperaturze pracy jest metaliczny pallad. 1 cm^3 tego metalu zdolny jest pochłonąć około $1,5\text{ dm}^3$ gazowego wodoru, praktycznie nie zmieniając własnej objętości. Tworzy się wówczas wodorek metaliczny o stechiometrii $PdH_{0,6}$ ^{52,53}. Atomy wodoru zajmują pozycje międzywęzłowe w sieci krystalicznej palladu. Układ pallad-wodór jest wzorcowym układem, jeśli chodzi o odwracalność procesów sorpcji i desorpcji wodoru, jest zdolny do wielokrotnego ładowania i rozładowania bez znacznego pogorszenia właściwości sorpcyjnych. Niestety pallad jest metalem ciężkim, a zawartość wagowa wodoru przy pełnym naładowaniu nie przekracza 1%. Ponadto jest to jeden z najdroższych metali ($580\text{ \$/uncja}$, czerwiec 2012 roku)⁵⁴ i jednocześnie jednym z najrzadszych pierwiastków na Ziemi – jego wagowa zawartość w skorupie

ziemskiej jest szacowana na zaledwie 6,3 ppb²³. Z tego powodu pomimo fantastycznych właściwości kinetycznych i termodynamicznych oraz spełnienia większości kryteriów DOE pallad nigdy nie będzie stosowany na skalę przemysłową jako materiał magazynujący wodór. Niemniej jednak wciąż prowadzi się badania dotyczące magazynowania wodoru w palladzie i jego stopach^{55,56}. Jest to znakomity układ wzorcowy, którego właściwe poznanie ułatwia zrozumienie procesów zachodzących w innych stałych magazynach wodoru^{57,58,59}.

Badania dotyczące mechanizmu sorpcji i dyfuzji wodoru w ciałach stałych są równie istotne w rozwoju technologii magazynowania wodoru. Niezbędne jest bowiem opracowanie materiałów odpornych na korozję wodorową^{60,61,62}, do konstrukcji układów magazynowania i przesyłania gazowego wodoru pod wysokim ciśnieniem i w wysokiej temperaturze. Bez opracowania takich materiałów aplikacja technologii wodorowych nie będzie możliwa.

Wodór może występować w przyrodzie na trzech stopniach utlenienia: dodatnim w postaci protonu H^+ (np. w H_2O , NH_3), zerowym H^0 (np. H_2 lub w kompleksach dwuwodoru) oraz ujemnym w postaci anionu wodorkowego H^- (np. w LiH , $NaBH_4$). Z danych fizykochemicznych wynika, że łatwiej jest przeprowadzić wodór na ujemny stopień utlenienia (powinowactwo elektronowe, $E_A = -72$ kJ/mol) niż na dodatni (energia jonizacji, $I_p = 1311$ kJ/mol)⁶³. Wodór na zerowym stopniu utlenienia występuje jedynie w postaci wolnych cząsteczek dwuatomowych lub zaadsorbowanych na powierzchni substancji mikroporowatych (fizysorpcja).

Kation wodorowy (proton) to atom wodoru pozbawiony swojego jedynego elektronu, czyli dosłownie proton – nukleon, składnik jądra atomowego. Nagi proton ma bardzo małe rozmiary. Jego promień ($1,5 \cdot 10^{-5}$ Å) jest 52000 razy mniejszy niż promień atomu wodoru (0,78 Å)⁶⁴. Z powodu swoich bardzo małych rozmiarów i stosunkowo dużego ładunku proton jest bardzo silnym i twardym kwasem Lewisa. Najchętniej wiąże się zatem z silnymi i twardymi zasadami Lewisa, czyli lekkimi niemetalami (N, O, F, Cl).

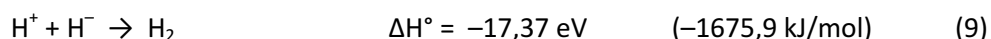
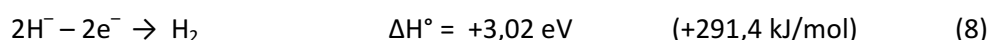
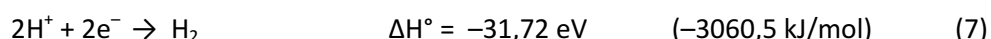
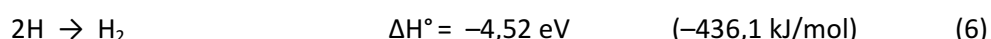
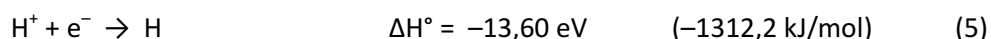
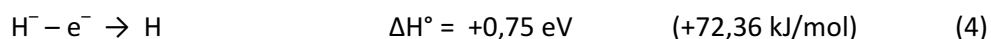
Anion wodorkowy to atom wodoru z dwoma elektronami, czyli z wypełnioną powłoką walencyjną. Ma bardzo duże rozmiary, ponieważ pojedynczy ładunek dodatni znajdujący się w jądrze atomowym nie jest w stanie skutecznie przyciągać dwóch elektronów (chmura elektronowa ma dwukrotnie większy ładunek niż jądro). Nic więc dziwnego, że promień anionu wodorkowego (2,08 Å), jest ponad dwa razy większy niż promień atomu wodoru i jest porównywalny z rozmiarami anionów halogenkowych: bromkowym (1,95 Å) i jodkowym (2,16 Å)⁶⁴. Dopiero to porównanie daje wyobrażenie o tym, jak słabo jest przyciągana para elektronów walencyjnych przez jądro wodoru. Anion wodorkowy jest dzięki temu mocną, ale miękką zasadą Lewisa, która łatwo ulega polaryzacji. Dzięki temu tworzy połączenia zarówno z miękkimi, jak i twardymi kwasami Lewisa: ciężkimi pierwiastkami przejściowymi oraz z litowcami i berylłowcami.

Wodór jako pierwiastek jest zatem zdolny tworzyć połączenia dwojakiego rodzaju: z niemetalami wiąże się jako proton (np. NH_3 , H_2O , HF), natomiast z metalami wiąże się jako anion wodorkowy (np. LiH , MgH_2 , AlH_3). Chemiczne magazyny wodoru można więc podzielić na trzy kategorie ze względu na ładunek, jakim jest obdarzony wodór w danym związku chemicznym:

- protonowe magazyny wodoru: zawierają wodór na stopniu utlenienia +1,
- wodorkowe magazyny wodoru: zawierają wodór na stopniu utlenienia –1,
- protonowo-wodorkowe magazyny wodoru: zawierają wodór na +1 oraz –1 stopniu utlenienia.

Każda z tych klas charakteryzuje się określonymi właściwościami fizykochemicznymi, każda ma swoje wady i zalety z punktu widzenia problemu magazynowania wodoru.

Podczas rozkładu chemicznych magazynów wodoru zachodzą reakcje prowadzące do powstania cząsteczki H_2 . W zależności od formy związanego wodoru (H^+ , H^-) zachodzące procesy się różnią. Wyznaczono efekty cieplne elementarnych przemian chemicznych dla izolowanych układów zawierających protony, aniony wodorkowe oraz atomy wodoru w fazie gazowej⁵⁰:



Analizując powyższe dane, można stwierdzić, że z magazynów wodorkowych wodór najczęściej nie wydziela się samorzutnie w temperaturze pokojowej (człon $\Delta H^\circ = +291,4 \text{ kJ/mol}$ przeważa nad członem $T\Delta S^\circ = +39 \text{ kJ/mol}$ i entalpia swobodna Gibbsa przyjmuje wartość dodatnią), a dodatkowo rozkład jest endotermiczny i wymaga dostarczenia energii z zewnątrz (równanie 8). Z kolei wydzielanie wodoru z protonowych (równanie 6) i protonowo-wodorkowych (równanie 7) magazynów wodoru najczęściej jest samorzutne już w temperaturze pokojowej (entalpia swobodna Gibbsa zawsze przyjmuje wartość ujemną, gdy człon ΔH° jest ujemny, a człon $T\Delta S^\circ$ jest dodatni). Są jednak wyjątki od tych reguł.

Protonowe magazyny wodoru

Protonowe magazyny wodoru to kowalencyjne związki chemiczne zawierające wodór oraz pierwiastki niemetaliczne. Wodór ($\chi_{\text{H}} = 2,20$) jest pierwiastkiem o elektroujemności Paulinga mniejszej niż elektroujemność typowych niemetalu, więc gęstość elektronowa w wiązaniu kowalencyjnym spolaryzowanym jest przesunięta w stronę pierwiastków niemetalicznych²³. Wodór w tych połączeniach występuje (formalnie) na +1 stopniu utlenienia i jest połączony atomami niemetalu występującymi (formalnie) na ujemnym stopniu utlenienia.

Dwuskładnikowe wodorki niemetalu są gazami o bardzo niskiej temperaturze wrzenia (Rysunek 7), ponieważ oddziaływania pomiędzy obojętnymi cząsteczkami wodorków niemetalu są słabe. Z uwagi na niewielką polaryzację wiązań wodór-niemetal cząsteczki te oddziałują pomiędzy sobą głównie za pomocą oddziaływań dipol-dipol. Wyjątkiem są tutaj woda, fluorowodór i amoniak, które mają anomalnie wysokie temperatury wrzenia. Dzieje się tak, ponieważ azot, tlen i fluor to pierwiastki o bardzo dużej elektroujemności, przez co wiązania H–N, H–O i H–F są w dużym stopniu spolaryzowane. Powstają wiązania wodorowe pomiędzy cząsteczkami amoniaku, wody i fluorowodoru, które tworzą silną sieć połączeń, podwyższając ich temperaturę wrzenia o kilkadziesiąt czy kilkaset stopni Celsjusza. Gdyby nie wiązania wodorowe, to hipotetyczne temperatury wrzenia NH_3 , H_2O i HF nie przekraczałyby -150°C^{65} .

B_2H_6 -92°C $\lambda(\text{B}) = 2,04$	CH_4 $-131,6^\circ\text{C}$ $\lambda(\text{C}) = 2,55$	NH_3 $-33,5^\circ\text{C}$ $\lambda(\text{N}) = 3,04$	H_2O $+100^\circ\text{C}$ $\lambda(\text{O}) = 3,44$	HF $+19,5^\circ\text{C}$ $\lambda(\text{F}) = 3,98$
AlH_3 $+150^\circ\text{C}$ $\lambda(\text{Al}) = 1,61$	SiH_4 -112°C $\lambda(\text{Si}) = 1,90$	PH_3 $-87,7^\circ\text{C}$ $\lambda(\text{P}) = 2,19$	H_2S -60°C $\lambda(\text{S}) = 2,58$	HCl -85°C $\lambda(\text{Cl}) = 3,16$
Ga_2H_6 $-21,4^\circ\text{C}$ $\lambda(\text{Ga}) = 1,81$	GeH_4 -88°C $\lambda(\text{Ge}) = 2,01$	AsH_3 $-62,5^\circ\text{C}$ $\lambda(\text{As}) = 2,18$	H_2Se $-45,3^\circ\text{C}$ $\lambda(\text{O}) = 3,44$	HBr $-66,4^\circ\text{C}$ $\lambda(\text{Br}) = 2,96$
InH_3 $-$ $\lambda(\text{In}) = 1,78$	SnH_4 -52°C $\lambda(\text{Sn}) = 1,96$	SbH_3 -17°C $\lambda(\text{Sb}) = 2,05$	H_2Te $-2,2^\circ\text{C}$ $\lambda(\text{Te}) = 2,10$	HI $-35,1^\circ\text{C}$ $\lambda(\text{I}) = 2,66$

Rysunek 7. Elektroujemność Paulinga i temperatura wrzenia wodorków pierwiastków bloku p w układzie okresowym. Zaznaczono NH_3 , H_2O i HF o anomalnie wysokich temperaturach wrzenia^{23,66}

Dwuskładnikowe wodorki kowalencyjne otrzymuje się w bezpośredniej reakcji niemetalu z wodorem. Wodorki lekkich niemetalu mają dużą procentową zawartość wodoru (H_2O 11,1%, NH_3 17,7%), jednak z uwagi na dużą siłę wiązania kowalencyjnego temperatura ich rozkładu z wydzielaniem wodoru jest zwykle bardzo wysoka. Niektóre wodorki niemetalu są rozpuszczalne w wodzie, w roztworach ulegają dysocjacji (częściowej lub całkowitej) z wytworzeniem anionów niemetalu oraz jonów H^+ . Podczas dysocjacji w roztworze dużo łatwiej jest zerwać wiązanie pomiędzy wodorem a atomem niemetalu, ponieważ duża ilość energii jest wydzielana podczas solwatacji powstających jonów H^+ (-1150 kJ/mol)⁶⁷.

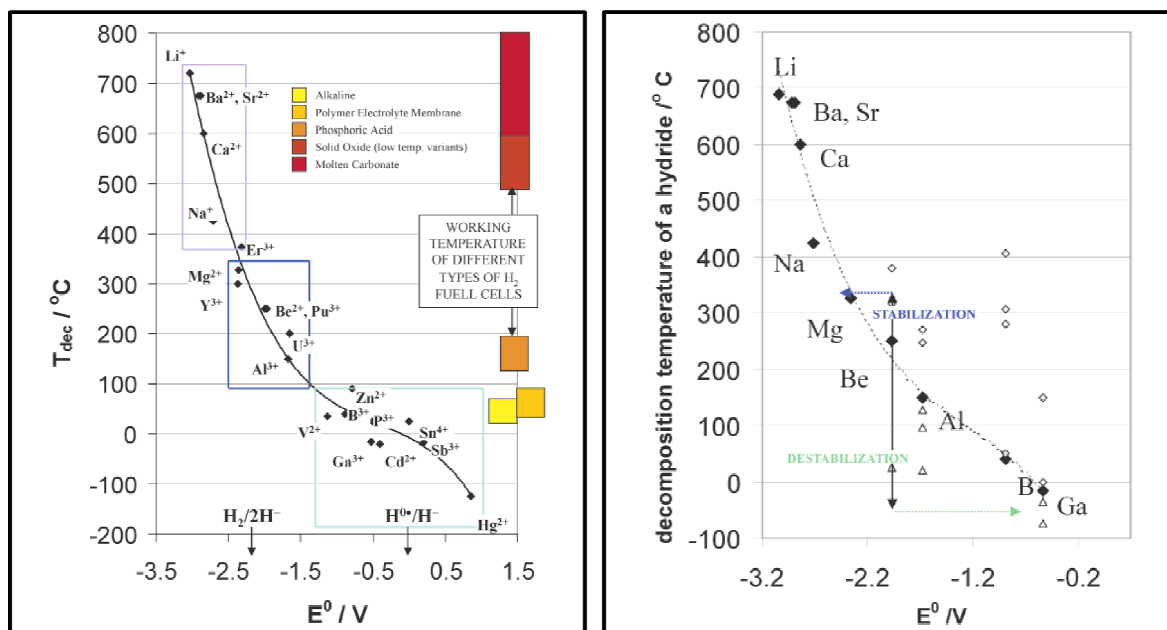
Amidki metali o wzorze ogólnym $\text{M}(\text{NH}_2)$ (gdzie M to metal alkaliczny) stanowią inną grupę protonowych magazynów wodoru. Amidki lekkich metali alkalicznych to krystaliczne ciała stałe o niewielkiej gęstości. Na przykład amidek litu to białe ciało stałe ($d = 1,178 \text{ g/cm}^3$) o dużej zawartości wodoru (8,7% wag.), wysokiej temperaturze topnienia ($T = 380\text{--}400^\circ\text{C}$), ale również wysokiej temperaturze rozkładu ($T = 400^\circ\text{C}$)⁶⁸. Amidek sodu również rozkłada się w wysokiej temperaturze ($T = 500\text{--}600^\circ\text{C}$)⁶⁹.

Wodorkowe magazyny wodoru

Wodorkowe magazyny wodoru to związki zawierające aniony H^- oraz kationy metali elektrododatnich. Tworzone są przez metale w bezpośredniej reakcji metalu z wodorem. Charakter jonowy wykazują wodorki metali alkalicznych oraz metali ziem alkalicznych (z wyjątkiem berylu), na przykład LiH , MgH_2 . W przypadku LiH przejawia się to między innymi dobrym przewodnictwem elektrycznym powyżej temperatury topnienia; podczas elektrolizy stopionego wodorku litu na anodzie wydzielą się wodór. Wiązanie Be-H w polimerycznym wodorku berylu (BeH_2) ma charakter w znacznej mierze kowalencyjny. Wodorki lantanowców również zawierają aniony H^- . Atomy wodoru zajmują pozycje międzywęzłowe w strukturze metalu i wychwytyują część elektronów walencyjnych, tworząc aniony H^- . Dzięki temu procesowi trójwodorki lantanowców mają często właściwości półprzewodzące. Do grupy wodorkowych magazynów wodoru zalicza się również związki glinu, takie jak wodorek glinu (AlH_3)⁷⁰ i glinowodorek litu (LiAlH_4)⁵¹. Są to bardzo obiecujące, wysokowydajne układy wodorkowe zawierające około 10% wagowych wodoru.

Wodorki litowców i berylówców (za wyjątkiem wodorku berylu) powstają w bezpośredniej reakcji metalu z wodorem w podwyższonej temperaturze. Są to termodynamicznie trwałe związki chemiczne. Pod wieloma względami są doskonałymi magazynami wodoru: są tanie, a ich wagowa zawartość wodoru jest duża: BeH_2 – 18,28%, MgH_2 – 7,66%, LiH – 12,68%, NaH – 4,20%²³. Niestety temperatura ich rozkładu z wydzielaniem wodoru jest zbyt wysoka (LiH 720°C, NaH 425°C, BeH_2 250°C, MgH_2 327°C)⁵⁰ dla użycia ich do konstrukcji zbiorników wodoru.

W 2004 roku Wojciech Grochala i Peter Edwards zaobserwowali korelację między temperaturą rozkładu dwuskładnikowych wodorków metali a standardowym potencjałem redox (E°) metalu (Rysunek 8)⁵⁰. Wykazali również, że temperaturę rozkładu danego wodorku można obniżyć lub podwyższyć poprzez odpowiednie zaprojektowanie składu wodorku trójskładnikowego⁵⁰. Dodatek zasady Lewisa bardziej zasadowej w stosunku do rozważanego wodorku stabilizuje układ i powoduje podwyższenie temperatury rozkładu, np.: wodorek mieszany KAlH_4 ($T_{\text{dec}} = 270^\circ\text{C}$) ma wyższą temperaturę rozkładu niż wodorek binarny AlH_3 ($T_{\text{dec}} = 150^\circ\text{C}$), ponieważ wprowadzono do układu względnie zasadowy wodorek potasu, co spowodowało wzrost ujemnego ładunku na atomie glinu. Z kolei dodatek kwasu Lewisa destabilizuje układ i obniża temperaturę rozkładu, np.: borowodorek $(\text{AlH}_2)(\text{BH}_4)$ rozkłada się już w temperaturze poniżej 100°C, ponieważ wprowadzono do układu kwaśny atom boru, co spowodowało pojawienie się bardziej dodatniego ładunku na atomie glinu.



Rysunek 8. Zależność temperatury rozkładu (T_{dec}) wodorków metali MH_x od standardowego potencjału redox (E^0) danego metalu, M^{X+}/M^0 (po lewej). Ilustracja możliwości stabilizacji wodorków metali i półmetali w zależności od odpowiedniego wyboru trzeciego pierwiastka tworzącego wodorek kompleksowy (po prawej). Rysunki oryginalne⁵⁰.

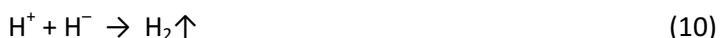
Układy magazynujące wodór oparte na lantanowcach i metalach przejściowych nie są uwzględniane do zasilania ogniw paliwowych w zastosowaniach mobilnych z powodu ich dużej masy molowej i wysokiej ceny. Udział wodoru w całkowitej masie wodorku jest niewielki, średnio wynosi około 2% wagowych. Układy, w których obok lantanowców znajdują się lekkie pierwiastki, są jednak stosowane w praktyce w układach magazynujących wodór elektrochemicznie^{71,72,73}. Procentowa zawartość wodoru jest wówczas większa niż w przypadku czystych wodorków metali ziem rzadkich (baterie wodorkowe, zawartość wodoru: $LaNi_5H_6$, 1,4% wag.; Mg_2NiH_4 3,6% wag.).

Najciekawsze i najbardziej egzotyczne wydają się jednak układy protonowo-wodorkowe, gdzie w jednej fazie krystalicznej występują obok siebie atomy wodoru na przeciwnych stopniach utlenienia.

1.6. Protonowo-wodorkowe magazyny wodoru

Rzut oka na termodynamikę procesu rekombinacji H^+ i H^- (równanie 9) sugeruje, że jest niemożliwe, by proton mógł znajdować się niedaleko anionu wodorkowego i nie przereagował z nim. Okazuje się jednak, że związki zawierające atomy wodoru na dwóch przeciwnych stopniach utlenienia istnieją, co więcej – mogą być metastabilne w temperaturze pokojowej lub nawet w temperaturach sięgających 100°C (przykładowo borazan, NH_3BH_3). Istnieje również wiele stabilnych lub metastabilnych chemicznie mieszanin związków chemicznych zawierających wodór w postaci protonów oraz anionów wodorkowych (przykładowo mieszanina LiH i $LiOH$).

Układy protonowo-wodorkowe charakteryzują się niską temperaturą desorpcji wodoru, rzadko przekraczającą 100°C. Gazowy wodór jest wydzielany w wyniku rekombinacji protonu z anionem wodorkowym:



Jest to reakcja samorzutna, zarówno ze względu na czynnik entropowy (+39 kJ/mol H_2), jak również ze względu na czynnik entalpowy (reakcja jest najczęściej silnie egzotermiczna)⁵⁰.

Układy wodorkowo-amidkowe to dobrze przebadane mieszaniny protonowo-wodorkowe mogące odwracalnie związać znaczne ilości wodoru. Zawierają wodorek metalu aktywnego i amidek metalu⁷⁴. Mieszanina wodorku litu (LiH) i amidku litu (LiNH_2) ze względu na użycie lekkiego litu jest najwydajniejszym układem tego typu. Układ uwalnia wodór dwustopniowo, w pierwszym etapie tworzy się imidek litu, a w drugim – azotek litu⁷⁴:



Mieszanina wodorku litu i amidku litu pod obniżonym ciśnieniem uwalnia 6,3% wagowych wodoru w temperaturze poniżej 200°C. Powyżej 320°C wydziela kolejne 3%, co w sumie daje 9,3% wagowych wodoru możliwego do desorpcji⁷⁴. Układ jest zdolny do ponownej absorpcji wodoru w temperaturze poniżej 255°C pod ciśnieniem wodoru nie przekraczającym 1,5 bara⁷⁴. Jest to układ działający odwracalnie i wydajnie. Ze względu na wysokie temperatury operacyjne (niemożliwe do osiągnięcia na pokładzie samochodu) układ LiH/ LiNH_2 nie znajduje praktycznego zastosowania jako magazyn wodoru.

Znane są również związki chemiczne, zawierające protony i aniony wodorkowe w obrębie jednej cząsteczki. Jest to możliwe, ponieważ wodór tworzy wiązania kowalencyjne z innymi atomami. Tak więc w cząsteczce występują atomy pierwiastków bardziej elektroujemnych niż wodór (np. azot lub fosfor), wówczas wodór jest obdarzony formalnym ładunkiem +1. W tej samej cząsteczce są również atomy pierwiastków mniej elektroujemnych niż wodór (np. bor lub glin), wówczas wodór występuje na formalnym stopniu utlenienia –1.

Większość znanych związków protonowo-wodorkowych zawiera atomy boru i azotu. Wśród nich najlepiej poznano borazan (NH_3BH_3) zawierający 19,6% wagowych wodoru. Z kolei borowodorek amonu (NH_4BH_4)⁷⁵ ma zawartość wodoru 24,4% i pod tym względem prawie nie ustępuje metanowi (25%). Niestety borowodorek amonu rozkłada się już w temperaturze powyżej –40°C, co uniemożliwia jego praktyczne zastosowanie.

Udało się otrzymać również fosforowe analogi borazanu. Borofosfina (PH_3BH_3) zawiera 12,6% wagowych wodoru⁷⁶. Ulega rozkładowi termicznemu w temperaturze 65°C. Z uwagi na dużą toksyczność nie jest jednak brana pod uwagę w rozwiązaniach praktycznych. Z kolei galofosfina (PH_3GaH_3) jest nietrwała w warunkach normalnych. Można ją otrzymać jedynie w matrycach gazów szlachetnych⁷⁷.

1.7. Borazan jako protonowo-wodorkowy magazyn wodoru

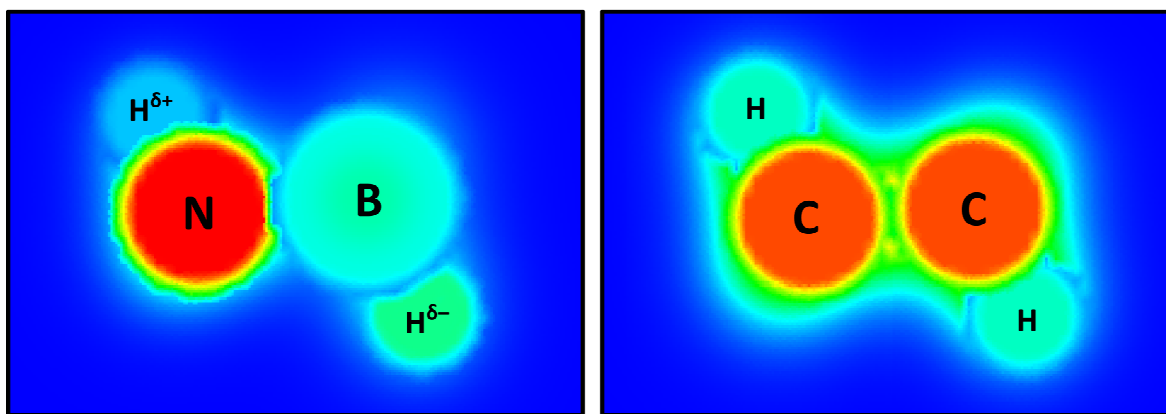
Borazan (skrótowo AB, wzór sumaryczny: NH_3BH_3) jest białym ciałem stałym o wyglądzie wiórków kokosowych. W temperaturze pokojowej borazan jest izolatorem o niemierzalnie dużym oporze elektrycznym (wartość oporu właściwego przekracza $10 \text{ G}\Omega\cdot\text{cm}$)⁷⁸. Borazan jest związkiem trwałym kinetycznie w warunkach normalnych, rozpuszczalnym w wodzie i odpornym na działanie powietrza atmosferycznego. Rozpuszcza się również w wielu rozpuszczalnikach organicznych (np. THF) oraz w ciekłym amoniaku. Jest substancją łatwopalną (płonie pięknym, delikatnym, zielonym płomieniem – jak większość związków boru), ale nie ulega samozapłonowi.

Po raz pierwszy borazan został zsyntezowany w 1955 roku przez Sheldona Shore'a i Roberta Parry'ego z University of Michigan⁷⁹. Prace nad syntezą borazanu trwały ponad dwie dekady. Początkowo udało się otrzymać dwuamoniakat diboranu (*diammoniate of diborane*, DADB) – układ o identycznej stechiometrii, ale innej budowie cząsteczkowej^{80,81,82,83}. DADB ma budowę jonową w odróżnieniu od cząsteczkowego borazanu.

Borazan jest związkiem wysokoenergetycznym ($\Delta H^\circ_{\text{spalania}} = -21,7 \text{ kJ/mol}$)⁸⁴, dlatego pierwotnie zamierzano go wykorzystywać jako paliwo rakietowe, tak jak wykorzystuje się hydrazynę (NH_2NH_2)⁸⁵. Jednak z uwagi na gwałtowność rozkładu borazanu, toksyczność produktów oraz zbyt niską temperaturę zapłonu zrezygnowano z tego pomysłu. Prowadzono również intensywne prace nad modyfikacjami chemicznymi borazanu do celów militarnych.

Strukturalnie borazan jest analogiem etanu (C_2H_6), gdzie jeden z dwóch atomów węgla zastąpiono atomem azotu, a drugi – atomem boru. Wielkość, masa i geometria cząsteczek etanu i borazanu są do siebie zbliżone, jedyna różnica polega na zamianie atomów: $\text{C} \leftrightarrow \text{N}$ i $\text{C} \leftrightarrow \text{B}$. Sama zamiana jest niebanalna, ponieważ liczba elektronów w układzie nie ulega zmianie, czyli borazan i etan to związki izoelektronowe⁸⁶. Tak naprawdę jedynie „przenosimy” parę proton-elektron z jednego atomu węgla na drugi. Ta zamiana ciągnie za sobą dramatyczne zmiany właściwości fizykochemicznych, a wszystko to jest spowodowane zaburzeniem elektroujemności w układzie.

W cząsteczce etanu ładunek jest rozłożony symetrycznie, a wiązania C–H nie wykazują znacznej polaryzacji (Rysunek 9). Dzieje się tak, ponieważ elektroujemność węgla w skali Paulinga ($\chi_{\text{C}} = 2,4$) jest zbliżona do elektroujemności wodoru ($\chi_{\text{H}} = 2,2$). Cząsteczka borazanu wygląda zupełnie inaczej niż cząsteczka etanu. Elektroujemność azotu ($\chi_{\text{N}} = 3,1$) i boru ($\chi_{\text{B}} = 2,0$) różnią się tak mocno, że wiązanie B–N jest spolaryzowane, a ładunek ujemny przesuwa się w stronę atomu azotu (Rysunek 9). Obserwujemy również polaryzację wiązań łączących bor i azot z atomami wodoru. Atom azotu, jako bardziej elektroujemny, ściąga w swoim kierunku elektrony atomów wodoru, co indukuje na nich cząstkowy ładunek dodatni i nabierają one charakteru protonowego. Z kolei bor ma mniejszą elektroujemność niż wodór, więc to wodór ściąga w swoją stronę elektrony atomu boru, przez co wodór przybiera charakter anionów wodorkowych.



Rysunek 9. Schematyczne przedstawienie rozkładu gęstości elektronowej w cząsteczce borazanu (z lewej) i cząsteczce etanu (z prawej). Im większa gęstość elektronowa, tym kolor przesunięty bardziej w stronę czerwieni, a im mniejsza gęstość elektronowa, tym bardziej w stronę fioletu.

Cząsteczki borazanu zawierają silnie spolaryzowane wiązania N–H i B–H, co umożliwia tworzenie wiązań dwuwodorowych ($\delta^+ \text{H} \cdots \text{H}^- \delta^-$) pomiędzy protonami i anionami wodorkowymi z dwóch różnych cząsteczek borazanu. Dzięki tworzeniu wiązań wodorowych borazan, mimo bardzo niewielkiej masy cząsteczkowej, w warunkach normalnych nie jest gazem, lecz tworzy fazę skondensowaną. Dodatkowo cząsteczki borazanu są dipolami, ponieważ mają niesymetrycznie rozłożony ładunek elektryczny i przyciągają się elektrostatycznie. Z kolei cząsteczki izoelektronowego etanu mogą ze sobą oddziaływać jedynie za pomocą sił van der Waalsa, ponieważ ich ładunek elektryczny jest rozłożony bardziej symetrycznie.

Borazan i etan mają diametralnie różne właściwości fizyczne (Tabela 3), co jest spowodowane różnicami w sile wzajemnego oddziaływania pomiędzy ich cząsteczkami. Różnica temperatur topnienia borazanu i etanu wynosi aż 300°C. Wzajemne oddziaływanie cząsteczek borazanu obniża temperaturę jego rozkładu termicznego. Wodór z borazanu zaczyna się wydzielać już w temperaturze 72°C na skutek rekombinacji protonowych i wodorkowych atomów wodoru. Dla porównania – rozkład etanu przebiega dopiero w temperaturze powyżej 590°C⁸⁷.

Tabela 3. Porównanie właściwości fizycznych i chemicznych etanu i borazanu.

	etan	borazan
masa cząsteczkowa	30 g/mol	30,8 g/mol
tworzenie wiązań wodorowych	nie	tak
wygląd w warunkach normalnych	bezbarwny gaz	białe ciało stałe
temperatura topnienia	–183°C	+112°C (z rozkładem)
temperatura wrzenia	–88,6°C	–
rozkład termiczny (początek procesu)	590°C	72°C

W ostatnich latach układy oparte na borazanie i jego pochodnych (bada się głównie układy amidoboranowe) przeżywają renesans jako potencjalne magazyny wodoru. Całkowita zawartość wagowa wodoru w borazanie sięga 19,6% i chociaż tylko 6,5% jest uwalniane w pierwszym etapie rozkładu (72–112°C), to nadal jest to układ spełniający niektóre kryteria DOE.

Niestety, mimo fantastycznych parametrów wagowych czysty borazan nie może być zastosowany do zasilania ogniw paliwowych. Po pierwsze podczas rozkładu termicznego oprócz wodoru uwalniana jest również borazyna (analog benzenu, $N_3B_3H_6$), więc niemożliwe jest spełnienie wymogu wysokiej czystości (ponad 99,7%). Wydzielanie borazyny powoduje również straty materiału czynnego, ponieważ zmniejsza się zawartość boru i azotu w układzie. Przy ewentualnej regeneracji układu należałoby również uzupełniać braki substancji magazynującej.

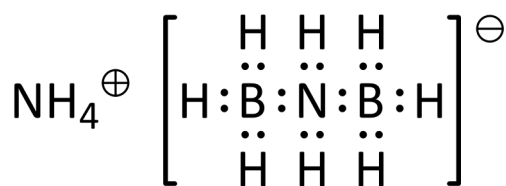
Drugim problemem jest nieodwracalność procesu rozkładu borazanu – rozłożonego termicznie borazanu nie da się w prosty sposób zregenerować i potrzebna jest jego ponowna synteza. Dzieje się tak, ponieważ borazan rozkłada się w procesie silnie egzotermicznym, a to oznacza, że ewentualna samoistna regeneracja układu powinna być procesem endotermicznym. Proces endotermiczny byłby samorzutny tylko w wypadku, gdyby towarzyszył mu wzrost entropii, co w przypadku absorpcji gazu w fazie stałej jest nieosiągalne. Z termodynamicznego punktu widzenia prosta regeneracja borazanu gazowym wodorem jest niemożliwa.

1.7.1. Jonowy izomer borazanu [skrótowo: DADB], wzór sumaryczny: $[NH_3BH_2NH_3]^+[BH_4]^-$

Dwuamoniak diboranu (ang. *diammoniate of diborane*) to sypki, drobnokrystaliczny proszek. Jego właściwości są bardzo podobne do właściwości borazanu – układu o identycznej stechiometrii ale innej budowie cząsteczkowej.

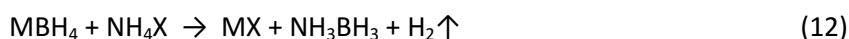
DADB został po raz pierwszy otrzymany przez Alfreda Stocka i współpracowników w 1923 roku poprzez rozpuszczanie diboranu w ciekłym amoniaku^{80,81,82}. Reakcję prowadzili w temperaturze -35°C , stosując nadmiar amoniaku i nie obserwując wydzielania się żadnych produktów gazowych. Następnie po oddestylowaniu resztek amoniaku otrzymywali stały produkt. Stock wyznaczył stosunek stechiometryczny amoniaku do diboranu, 2:1 – stąd wzięła się nazwa *diammoniate of diborane*, czyli dwuamoniak diboranu.

Pierwotnie sądzono, że w wyniku reakcji z amoniakiem budowa cząsteczki diboranu pozostaje nienaruszona, a dwie cząsteczki amoniaku koordynują centralną cząsteczkę diboranu. Z czasem Herman Schlesinger i Anton Burg przeprowadzili eksperymenty oraz rozważania teoretyczne prowadzące do wniosku, że cząsteczka diboranu w reakcji z amoniakiem ulega dysocjacji na dwie grupy BH_3 , które łączą się z cząsteczką amoniaku⁸³. Proton z tej cząsteczki amoniaku ulega przeniesieniu na drugą cząsteczkę, co daje jon amonowy. Tworzy się związek jonowy zawierający anion ze szkieletem B–N–B oraz jon amonowy jako kation (Rysunek 10).

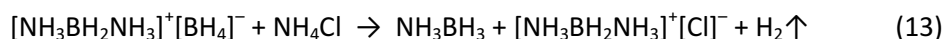


Rysunek 10. Struktura DADB proponowana przez Schlesingera i Burga⁸³. Z czasem struktura ta okazała się nieprawidłowa.

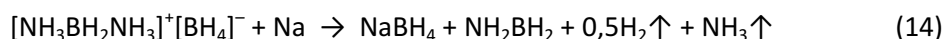
W 1958 roku Shore, Shultz i Parry przedstawili wyniki eksperymentów wskazujących, że struktura zaproponowana przez Schlesingera i Burga jest niewłaściwa^{75,88,89,90,91,92}. Badając DADB zaobserwowali, że nie reaguje on z borowodorkiem sodu, podczas gdy inne sole amonowe reagują z borowodorkami, wydzielając wodór i tworząc cząsteczkę borazanu:



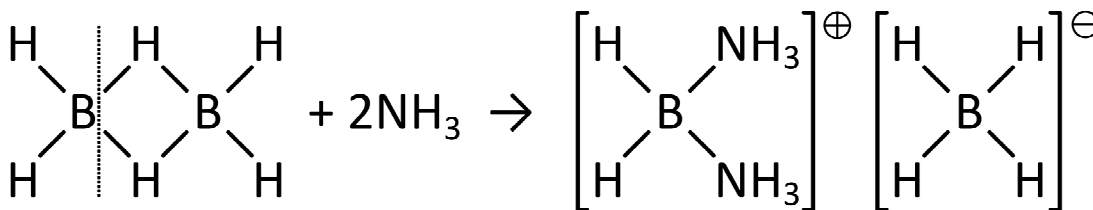
Zaobserwowali również, że DADB reaguje z solami amonowymi, dając borazan i wydzielając cząsteczkę wodoru⁷⁹:



To ich skłoniło do zaproponowania alternatywnej budowy cząsteczkowej DADB, która oprócz jonu zawierającego łańcuch borowo-azotowy zawierałaby aniony borowodorkowe, a nie kationy amonowe. Dowodem na obecność anionów borowodorkowych jest również reakcja DADB z metalicznym sodem, w której powstaje borowodorek sodu⁸⁸:



Zaproponowano więc nową budowę cząsteczkową DADB, która tłumaczyła wszystkie obserwowane zjawiska. Jest to forma typu *umpoulung* (niem. *przeciwbiegunowy*) względem formy proponowanej wcześniej przez Schlesingera i Burga. Para jonowa DADB zbudowana jest z anionu $[\text{BH}_4]^-$ oraz łańcuchowego kationu $[\text{NH}_3\text{BH}_2\text{NH}_3]^+$ (Rysunek 11). Najnowsze badania strukturalne⁹³ potwierdziły prawidłowość hipotezy Shore'a, Schultza i Parry'ego⁸³.



Rysunek 11. Struktura DADB proponowana przez Shore'a, Schultza i Parry'ego⁸³. Najnowsze badania potwierdzają tę strukturę⁹³.

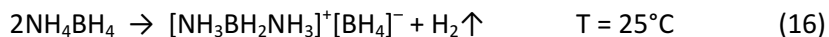
Metody syntezy DADB

DADB otrzymuje się w reakcji gazowego diboranu z ciekłym amoniakiem zgodnie z przepisem podanym w latach 20. XX wieku przez Stocka i współpracowników^{80,81,82}. Podobną metodę proponowali później również Shore i Bøddeker do syntezy na dużą skalę⁹⁴.

Istnieje również alternatywna metoda syntezy DADB bez konieczności użycia gazowego diboranu. Shore i Parry zaproponowali syntezę z użyciem nietrwałego borowodorku amonu (NH_4BH_4), który rozkłada się w temperaturze pokojowej. Jego synteza jest prosta i nie wymaga użycia niebezpiecznych odczynników chemicznych⁷⁵:



Shore i Parry zaobserwowali, że jeśli borowodorek amonu rozkłada się w ciele stałym, to produktem rozkładu jest DADB⁷⁵. Najprawdopodobniej stadium pośrednim tej reakcji jest cząsteczkowy borazan, który w wyniku reakcji następnych z nierozłożonym jeszcze borowodorkiem amonu przechodzi w formę DADB:



Z kolei, jeśli rozkład borowodorku amonu zachodzi w roztworze ciekłego amoniaku, to produktem reakcji jest borazan^{75,91}.



Struktura krystaliczna

Strukturę DADB rozwiązano dopiero po 87 latach od pierwszej syntezy. Dokonał tego Mark Bowden ze współpracownikami w 2010 roku za pomocą pomiarów rentgenowskich i neutronowych⁹³. DADB krystalizuje w grupie przestrzennej $I4/mcm$ (nr 140) w komórce elementarnej: $a = 10,7210(7) \text{ \AA}$, $c = 9,2406(7) \text{ \AA}$, $V = 1062,11(3) \text{ \AA}^3$. Struktura DADB zawiera kationy $[\text{NH}_3\text{BH}_2\text{NH}_3]^+$ zorientowane rzędami w kierunku osi krystalograficznej c oraz aniony BH_4 zajmujące pozycje węzłowe. Każdy atom boru i azotu jest tetraedrycznie otoczony atomami wodoru⁹³.

Rozkład termiczny

DADB ma bardzo podobne właściwości termiczne do borazanu – rozkłada się egzotermicznie z wydzieleniem wodoru zanieczyszczonego borazyną, a jedyna różnica to temperatura rozkładu⁹³. DADB rozkłada się już w temperaturze 85°C , podczas gdy borazan dopiero w 112°C . Jest to spowodowane różnicami w budowie cząsteczkowej. Odległość między najbliższymi protonowymi i wodorkowymi atomami wodoru w kryształ DADB ($1,8\text{--}2,1 \text{ \AA}$) jest mniejsza niż w kryształ borazanu ($2,0\text{--}2,2 \text{ \AA}$)⁹⁵, co sprzyja powstawaniu wiązań wodorowych.

1.7.2. Borazan – synteza i właściwości

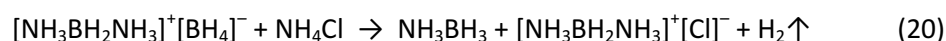
Metody syntezy

Borazan można otrzymać na kilka różnych sposobów. Trzy pierwsze laboratoryjne ścieżki syntezy zaproponowali Shore i Parry w 1955 roku⁷⁹. Jako substraty zastosowali borowodorek litu oraz sól amonową, a reakcję prowadzili w środowisku eteru dietylowego:



Niestety wydajność tych reakcji jest stosunkowo niewielka i nie przekracza 45%. Co więcej, produkt reakcji jest w znacznym stopniu zanieczyszczony amorficznym DADB powstającym równoległe z borazaniem⁷⁹.

Shore i Parry opracowali również metodę syntezy borazanu polegającą na konwersji DADB przy użyciu chlorku amonu w środowisku eteru dietylowego ze śladowym dodatkiem amoniaku⁷⁹. Reakcja konwersji polega na podstawieniu wolnej grupy borowodorkowej anionem chlorkowym, przy czym anion borowodorkowy reaguje z kationem amonowym, dając cząsteczkę borazanu, wodór i związek o stechiometrii $[\text{NH}_3\text{BH}_2\text{NH}_3]^+[\text{Cl}]^-$:



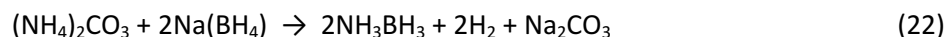
W tym przypadku wydajność reakcji syntezy również nie jest zbyt wysoka, a otrzymany produkt jest zanieczyszczony produktami ubocznymi.

W kolejnych latach opracowano prostsze i bardziej wydajne metody syntezy borazanu. W 1973 roku Erwin Mayer przedstawił ulepszoną metodę konwersji DADB do borazanu niepowodującą wydzielania gazowego wodoru⁹⁶. Konwersja zachodzi w środowisku polieteru z niewielkim dodatkiem toksycznego diboranu (B_2H_6). Główny proces przebiega według schematu:



Wydajność reakcji zależy od rozpuszczalnika. Przykładowo, stosując eter bis-2-metoksyetylowy (ang. *diglyme*), w temperaturze pokojowej uzyskuje się wydajność konwersji 91% po 40 godzinach prowadzenia reakcji, podczas gdy stosując eter 2-metoksyetylowy (ang. *monoglyme*), uzyskuje się wydajności nieprzekraczające 40% w procesie trwającym 60 godzin. Produkt łatwo jest jednak oczyścić na drodze rekrytalizacji z eteru dietylowego, ponieważ DADB jako związek jonowy nie rozpuszcza się w tym rozpuszczalniku.

W 1977 roku M. Hu i współpracownicy zaproponowali bezpieczną i wysoko wydajną metodę syntezy borazanu⁹⁷. Zastosowano tańsze reagenty oraz THF jako rozpuszczalnik. Reakcję prowadzono w zakresie temperatur 40–45°C:



Wydajność osiągnięta w tej reakcji sięga 80%, a sam proces jest tańszy i łatwiejszy do prowadzenia.

Synteza borazanu na większą skalę może być prowadzona metodą zaproponowaną w 1964 roku przez Shore'a i Bøddekera⁹⁴. Metoda polega na rozpuszczeniu diboranu w czystym THF ochłodzonym do -78°C (tworzą się wówczas addukty $\text{THF}\cdot\text{BH}_3$), a następnie dodaniu ciekłego amoniaku:



W reakcji powstaje równomolowa mieszanina borazanu i formy DADB. Po reakcji oddestylowuje się nadmiarowy amoniak i THF. Czysty borazan uzyskuje się przez rekrystalizację z eteru dietylowego, w którym rozpuszcza się jedynie borazan.

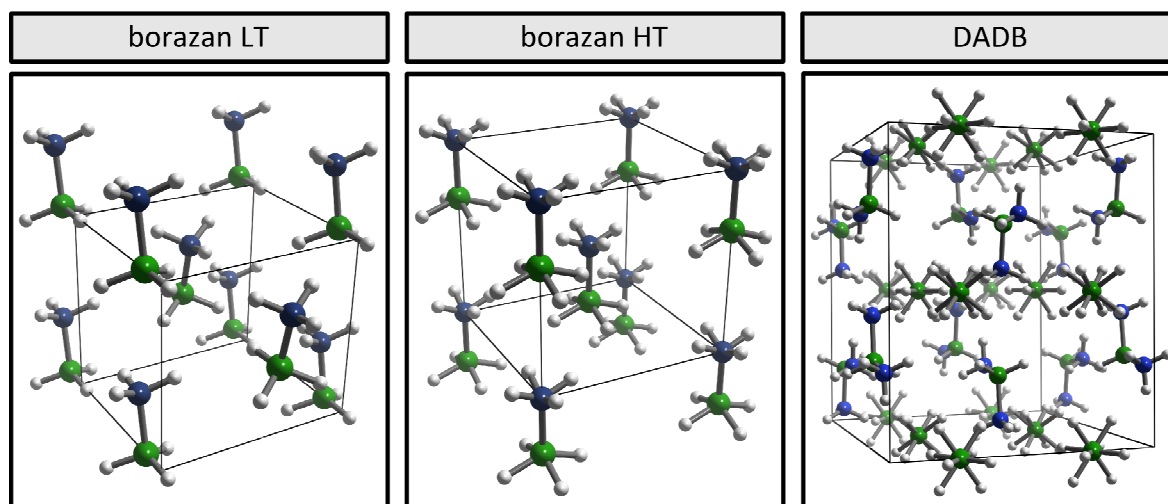
Struktura krystaliczna borazanu

Pierwsze badania strukturalne borazanu opublikowali w 1956 roku Edward Hughes⁹⁸ oraz E. Lippert i W. Lipscomb⁹⁹. Borazan tworzy kryształy molekularne i krystalizuje w grupie przestrzennej $I4mm$ (nr 107). Tetragonalna komórka elementarna jest przestrzennie centrowana, $a = 5,255 \text{ \AA}$, $c = 5,048 \text{ \AA}$, $139,4 \text{ \AA}^3$. Już wówczas wyznaczono długość wiązania B–N z niewielkim błędem, podając wartość $1,56 \pm 0,05 \text{ \AA}$ ⁹⁸. W 1983 C. Hoon i E. Reynhardt odkryli, że w temperaturze 225 K borazan ulega przejściu fazowemu¹⁰⁰, a poniżej tej temperatury powstaje niskotemperaturowa faza krystaliczna o symetrii $Pmn2_1$ (nr 31). Parametry komórki elementarnej ulegają zmianie. Przejście fazowe w 224 K zostało zaobserwowane również przez G. Wolfa i współpracowników w 1998 roku podczas pomiarów ciepła właściwego¹⁰¹.

Później w literaturze pojawiało się wiele prób dokładniejszego opisu struktury borazanu, ale dopiero pomiary neutronowe pozwoliły dobrze opisać położenie konkretnych atomów w kryształach borazanu. W 1999 roku Wim Klooster i współpracownicy przedstawili wyniki pomiarów w temperaturze 200 K, czyli poniżej temperatury przejścia fazowego (faza $Pmn2_1$)⁸⁶. W roku 2007 Mark Bowden ze współpracownikami przedstawił strukturę fazy wysokotemperaturowej (faza $I4mm$) w temperaturze pokojowej⁹⁵. Wyniki zostały później potwierdzone przez grupy J. Yanga¹⁰² i Toma Autrey'a¹⁰³.

Po rozwiązaniu struktury krystalicznej borazanu Wim Klooster i współpracownicy zwrócili uwagę na bardzo krótkie odległości pomiędzy protonowymi a wodorkowymi atomami wodoru⁸⁶. Odległość ta waha się w strukturze niskotemperaturowej ($Pmn2_1$) od $2,0 \text{ \AA}$ do $2,2 \text{ \AA}$. Jest to odległość mniejsza niż suma promieni van der Waalsa dwóch atomów wodoru ($2,4 \text{ \AA}$)⁸⁶. Klooster zasugerował istnienie wiązania wodorkowego pomiędzy dwoma przeciwnie naładowanymi atomami wodoru ($^{\delta+}\text{H}\cdots\text{H}^{\delta-}$), czyli protonowym atomem wodoru z grupy NH_3 oraz wodorkowym atomem wodoru z grupy BH_3 . Istnienie takich dwuwodorowych wiązań (ang. *dihydrogen bond*) tłumaczyłoby ogromną różnicę pomiędzy temperaturą topnienia borazanu (112°C) oraz izoelektronowego etanu (-183°C).

Hipotezę o istnieniu wiązań dwuwodorowych potwierdzili Bowden i współpracownicy⁹⁵. Odkryli, że w fazie wysokotemperaturowej długość wiązania $\delta^+\text{H}\cdots\text{H}\delta^-$ wynosi jedynie 1,92 Å, czyli mniej niż w fazie rombowej. Tak krótka odległość między protonowym i wodorowym atomem wodoru tłumaczy również łatwość wydzielania wodoru w wysokich temperaturach.



Rysunek 12. Porównanie struktur krystalicznych dwóch odmian borazanu: niskotemperaturowej (LT)⁸⁶ i wysokotemperaturowej (HT)⁹⁵ ze strukturą krystaliczną DADB (z nieporządkiem)⁹³.

Rozkład termiczny borazanu (zanieczyszczenia wydzielanego wodoru)

Rozkład termiczny borazanu jest procesem egzotermicznym zachodzącym w trzech etapach. Pierwszy etap w temperaturze powyżej 70°C^{104,105} jest egzotermiczny (–21,7 kJ/mol), ale nie jest gwałtowny w temperaturach niższych niż 100°C⁸⁴. Szybkość rozkładu termicznego jest początkowo bardzo mała, ale rośnie wraz z temperaturą^{84,105} i osiąga maksimum w temperaturze topnienia borazanu (około 112°C)⁸⁴. Rozkładowi termicznemu towarzyszy znaczny wzrost objętości próbki, co może być niekorzystne przy konstruowaniu układu magazynującego wodor.

Borazan w wyniku rozkładu w temperaturze 70–112°C traci około 6,5% masy, co odpowiada wydzieleniu jednej cząsteczki wodoru na jedną cząsteczkę borazanu. W reakcji rozkładu tworzy się polimeryczny produkt o wzorze $(\text{NH}_2\text{BH}_2)_n$ zbudowany z uwodornionych łańcuchów borowo-azotowych (analog polietylenu). Rozkład zachodzi zgodnie z równaniem:



Badania czystości gazów uwalnianych z borazanu podczas pierwszego etapu rozkładu wykazały, że uwalniany wodór jest zanieczyszczony borazyną ($\text{N}_3\text{B}_3\text{H}_6$)^{84,106}. Wydzielanie borazyny następuje w wyniku reakcji ubocznej, której udział w całkowitym procesie rozkładu nie przekracza 3% (w zależności od szybkości ogrzewania)¹⁰⁶. Ze wzrostem szybkości ogrzewania borazanu zawartość borazyny w gazowych produktach rozkładu rośnie. Wydzielanie borazyny jest bardzo niepożądanym zjawiskiem z punktu widzenia wymogów DOE.

Drugi etap rozkładu borazanu, czyli rozkład polimeru o wzorze $(\text{NH}_2\text{BH}_2)_n$, zachodzi w zakresie temperatur 135–180°C. Dochodzi wówczas do wydzielenia drugiej cząsteczki wodoru, czemu towarzyszy spadek masy o kolejne 6,9%^{106,107,108}. Zachowana zostaje przy tym polimeryczna struktura produktu, tworzy się analog poliacetyleny $(\text{NHBH})_n$. Drugi etap rozkładu borazanu jest również egzotermiczny, przy czym wielkość wydzielonego ciepła zależy od szybkości ogrzewania i waha się od 15,4 kJ/mol (10 K/min) do 23,9 kJ/mol (0,1 K/min)¹⁰⁷. Reakcja rozkładu zachodzi zgodnie z równaniem:



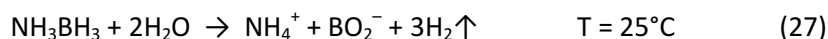
Analiza składu wydzielanego gazu wskazała na znaczną obecność borazyny powstającej w reakcji ubocznej. Ilość wydzielanej borazyny w drugim etapie rozkładu wielokrotnie przewyższa jej ilość tworzoną w etapie pierwszym. W 2005 roku Anna Gutowska i współpracownicy zaproponowali metodę zminimalizowania wydzielania borazyny polegającą na zastosowaniu nanoporowatej krzemionki¹⁰⁸.

Ostatni, trzeci etap rozkładu borazanu zachodzi w temperaturze powyżej 450°C. Wydziela się wówczas ostatnia porcja wodoru i tworzy się amorficzny azotek boru:



Rozkład termiczny borazanu zachodzi w szerokim zakresie temperatur, od 70°C do ponad 450°C. Mimo bardzo dużej zawartości wodoru (19,5%) jedynie 6,5% wagowych stanowi wodór wydzielany w temperaturze możliwej do osiągnięcia na pokładzie samochodu. Problemem są również zanieczyszczenia emitowane podczas rozkładu (borazyna).

Okazuje się, że można znacznie polepszyć parametry rozkładu borazanu, prowadząc proces w środowisku wodnym z dodatkiem katalizatora^{109,110}. Borazan rozkłada się wówczas w temperaturze pokojowej, wydzielając trzy cząsteczki wodoru, czyli cały wodór, jaki był w nim związany (19,5%). Warto podkreślić, że rozkład borazanu przebiega wówczas bez wydzielania dodatkowych zanieczyszczeń, a jedynym produktem gazowym jest wodór. Energia aktywacji rozkładu borazanu wynosi 44,3 kJ/mol¹⁰⁹. Reakcja przebiega zgodnie z równaniem:



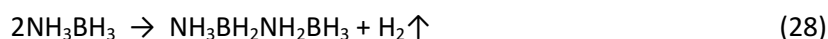
Reakcja zachodzi w obecności stałego katalizatora heterolitycznego (np. porowaty Ni–SiO₂)¹¹⁰. Oczywiście fakt wydzielenia całego wodoru zmagazynowanego w cząsteczkach borazanu nie oznacza, że układ magazynujący jest w stanie wydzielić aż 19,5% wagowego wodoru. Na skutek konieczności zastosowania rozpuszczalnika wodnego oraz stałego katalizatora efektywna zawartość wodoru drastycznie spada (w układzie laboratoryjnym jest to zaledwie 0,1% wagowego całego układu zastosowanego do wydzielenia wodoru)¹⁰⁹. Ponadto proces hydrolizy jest nieodwracalny. Niemniej możliwość stosowania wodnych roztworów borazanu jako paliwa dającego czysty wodór wydaje się ciekawym rozwiązaniem.

1.7.3. Mechanizm rozkładu termicznego borazanu

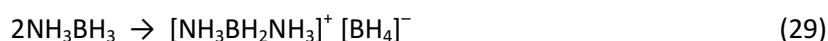
Ashley Stowe ze współpracownikami prowadził badania borazanu techniką ^{11}B NMR w ciele stałym w temperaturze 88°C , czyli podczas jego powolnego rozkładu termicznego¹¹¹. Zaobserwowano, że borazan ulega wielu procesom i przegrupowaniom prowadzącym do wydzielania wodoru oraz powstania polimerycznego produktu stałego (Rysunek 13).

Wyróżniono trzy stadia rozkładu termicznego borazanu: inicjację, przegrupowanie oraz wzrost polimeru. Tuż przed rozpoczęciem właściwego rozkładu termicznego obserwuje się powstanie nowej, mobilnej odmiany borazanu na skutek zrywania wiązań wodorowych łączących jego cząsteczki¹¹¹. Borazan traci wówczas optyczne właściwości dwójłomne¹¹².

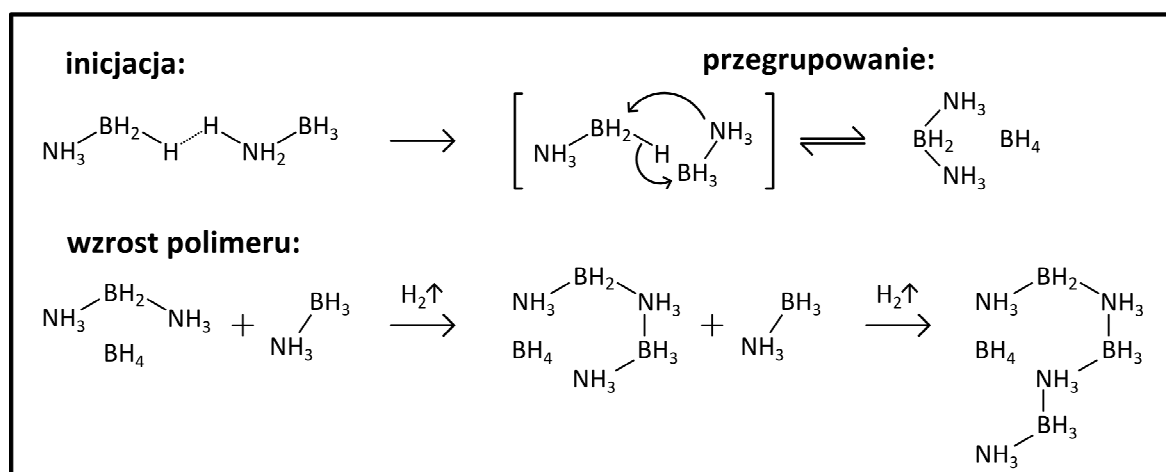
W procesie inicjacji wydzielona zostaje niewielka ilość wodoru w wyniku rekombinacji protonowego i wodorkowego atomu wodoru z dwóch różnych cząsteczek borazanu:



Oddziaływanie dwóch cząsteczek borazanu we wstępnym stadium rozkładu może również doprowadzić do przegrupowania międzycząsteczkowego i wytworzenia formy DADB. Reakcja zachodzi bez wydzielania gazowego wodoru:



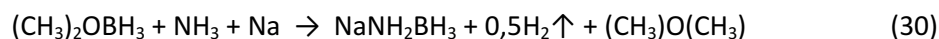
Po stadium inicjacji i przegrupowania dochodzi do reakcji pomiędzy cząsteczkami borazanu a grupami DADB. Reakcja polega na rekombinacji protonowego atomu wodoru z wodorkowym atomem wodoru pochodzącymi z różnych cząsteczek. Dochodzi do wydzielania jednej cząsteczki H_2 oraz wydłużenia trójczłonowego łańcucha N–B–N o człon B–N pochodzący z przyłączonej cząsteczki borazanu. Następnie zaczyna się stadium wzrostu polimeru, czyli przyłączania kolejnych cząsteczek borazanu. Przyłączeniu każdej kolejnej cząsteczki towarzyszy wydzielanie jednej cząsteczki wodoru. Reakcja kończy się w momencie wyczerpania się cząsteczek borazanu. W próbce znajduje się wówczas jedynie polimeryczny produkt $(\text{NH}_2\text{BH}_2)_n$.



Rysunek 13. Mechanizm rozkładu borazanu zaproponowany przez grupę Stowe'a¹¹¹.

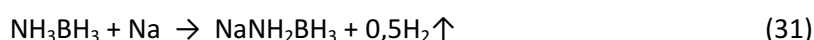
1.8. Amidoborany metali – historia kolejnych odkryć

Amidoborany metali to grupa związków chemicznych, z której jako pierwszy został zsyntezowany amidoboran sodu (NaNH_2BH_3) już w 1938 roku przez Schlesingera i Burga z University of Chicago przy okazji ich pracy nad syntezą DADB⁸³. Zaobserwowali oni, że w reakcji eteratu metylowego diboranu z metalicznym sodem i ciekłym amoniakiem w temperaturze -78°C powstaje krystaliczne ciało stałe. Po analizie spaleniuwej na obecność azotu i boru zaproponowali oni równanie reakcji:



Schlesinger i Burg zaobserwowali, że amidoboran sodu w temperaturze pokojowej ma tendencję do powolnego rozkładu z wydzielaniem wodoru. Stwierdzili również, że wystawiony na działanie diboranu reaguje z nim, tworząc sól o wzorze $\text{Na}(\text{BH}_3)_2\text{NH}_2$. Nie prowadzili oni dalszych badań nad amidoboranem sodu, nie nadali mu nawet nazwy systematycznej, nazywając go jedynie „sól NaNH_2BH_3 ”. Po ich odkryciu amidoboran sodu został zapomniany na wiele lat.

Kolejne doniesienie o syntezie amidoboranu sodu (*sodium aminotrihydroborate*) pochodzi z 1958 roku. Shore i Parry w trakcie badań nad borazanem⁸⁹ zaobserwowali, że borazan rozpuszczony w ciekłym amoniaku w temperaturze -78°C reaguje z metalicznym sodem zgodnie z równaniem:



Shore i Parry nie poświęcili wówczas związkom amidoboranowym większej uwagi – nie próbowali otrzymać amidoboranu sodu w czystej formie ani nie podjęli próby jego charakteryzacji. Zauważyli jednak, że musi to być ten sam związek chemiczny, jaki opisali w 1938 roku Schlesinger i Burg⁸³.

Badania nad amidoboranami (nazywanymi różnie: *amidotrihydroborate*, *aminoborate* lub *aminoborohydride*) prowadzone przez grupę Shore’a nabrały tempa dopiero pod koniec lat 80. XX wieku w Ohio State University i trwały do połowy lat 90. Głównym celem było dokładne zbadanie amfoteryczności borazanu oraz próba opracowania bimetalicznego związku borowo-azotowego. Badania te zaowocowały dokładnym poznaniem natury chemicznej borazanu oraz syntezą wielu nieznanych wcześniej związków chemicznych – amidoboranów i aminohalogenoboranów. Wyniki badań zostały zawarte w trzech rozprawach doktorskich: Philippa Niedenzu¹¹³ (1990), Teresy Salupo¹¹⁴ (1993) i Allison DeGraffenreid¹¹⁵ (1995). Mimo wielu prób nie udało się otrzymać związku bimetalicznego (stało się to dopiero w 2011 roku niezależnie w trzech ośrodkach badawczych). Wykazano jednak amfoteryczny charakter borazanu i poznano dokładnie jego naturę chemiczną. Grupa Shore’a zsyntezowała i scharakteryzowała amidoborany metali alkalicznych (litu, sodu i potasu)^{113,115} oraz lantanowców (iterbu i europu)¹¹⁴.

Amidoborany litu, sodu i potasu oraz iterbu (II) i europu (II) zostały dokładnie scharakteryzowane fizykochemicznie. Wzory sumaryczne ustalono na podstawie analizy

elementarnej. Przeprowadzono pomiary ^1H NMR oraz ^{11}B NMR w roztworach THF, identyfikując grupy NH_2 oraz BH_3 . Wobec nieudanych prób wyhodowania monokryształów przeprowadzono proszkowe badania XRD oraz badania metodą spektroskopii absorpcyjnej IR, które wykazały przynależność wszystkich badanych układów do jednej rodziny związków chemicznych. Zbadano również rozkład termiczny amidoboranu sodu i potasu, stwierdzając jedynie, że rozkładają się wydzielając wodór. Zauważono również, że amidoborany mogą być znakomitymi donorami anionów wodorokowych w reakcjach organicznych.

Niezależnego odkrycia amidoboranów dokonał Andrew Myers z California Institute of Technology w połowie lat 90. XX wieku¹¹⁶, powołując się na dwie wcześniejsze prace teoretyczne, z których jedna analizowała możliwość stabilizacji grup NH_3 i BH_3 m.in. przez jony litowców¹¹⁷, a druga *explicite* rozważała teoretycznie możliwość syntezy litowych pochodnych borazanu¹¹⁸. Myers bazował również na dokonaniach grupy Bahama Singarama, gdzie używano N,N-alkilowych pochodnych amidoboranu litu jako silnych środków redukujących^{119,120,121,122}. Myers otrzymał czysty amidoboran litu (nazywał go *lithium amidotrihydroborate*) i z powodzeniem stosował go w syntezie organicznej jako silny reduktor nukleofilowy szczególnie do transformacji trzeciorzędowych amin w pierwszorzędowe alkohole¹²³.

Obecnie związki amidoboranowe przeżywają swój renesans. Za sprawą dużej wagowej zawartości wodoru oraz niskiej temperatury rozkładu są uważane za potencjalne magazyny wodoru. W 2007 roku pojawiła się publikacja Himashinie Diyabalanage'a i współpracowników dotycząca amidoboranu wapnia¹²⁴. Była to pierwsza praca, która mówiła o amidoboranach jako materiałach bogatych w wodór i eksponująca możliwość jego łatwej desorpcji w temperaturze około 100°C. Diyabalanage otrzymał amidoboran wapnia w reakcji mokrej, używając THF jako rozpuszczalnika.

Prawdziwym przełomem była praca Xionga i współpracowników z 2008 roku¹²⁵, w której przedstawił on możliwość wykorzystania amidoboranu litu i amidoboranu sodu jako stałych magazynów wodoru uwalniających czysty wodór w temperaturze około 90°C. Xiong przedstawił jako pierwszy suchą metodę syntezy, która pozwoliła uniknąć zanieczyszczenia produktu rozpuszczalnikiem. Za tą pracą przysłała cała seria publikacji przedstawiających bardziej szczegółowe informacje dotyczące syntezy oraz rozkładu termicznego amidoboranów. Publikacja Xionga z 2008 roku wywarła bardzo duży wpływ na środowisko naukowe, inspirując do dalszych badań oraz wywołując żywą dyskusję. W ciągu czterech lat, jakie upłynęły od pojawienia się tej pracy, została ona zacytowana ponad 200 razy w czasopiśmie z listy filadelfijskiej.

Na przestrzeni ostatnich lat otrzymano i przebadano wiele nowych związków amidoboranowych. Odkryto na nowo sole metali alkalicznych – litu, sodu i potasu. Prowadzono intensywne badania dotyczące amidoboranów metali II grupy – sukcesem zakończyły się próby

syntezy soli wapniowej i strontowej. W 2011 roku pojawiły się prawie jednocześnie dwie niezależne prace dotyczące układu bimetalicznego opartego na sodzie i magnezie. Warte odnotowania jest również próba syntezy amidoboranu glinu. Wszystkie te prace skupiały się na potencjalnej możliwości zastosowania tych układów do magazynowania wodoru. Ukazała się praca przeglądowa podsumowująca stan wiedzy o układach amidoboranowych na rok 2010¹²⁶.

Moje prace na przestrzeni lat 2007–2012 wpisują się w nurt tych badań. Badania rozpocząłem jesienią 2007 roku od udanych prób syntezy amidoboranu sodu i jego dalszej charakteryzacji. Na trzy miesiące przed ukazaniem się publikacji Xionga i współpracowników w styczniu 2008 roku¹²⁵ dysponowałem własnymi wynikami dotyczącymi amidoboranu sodu. Okazało się jednak, że wyniki moich badań różnią się w niektórych aspektach od wyników opublikowanych przez Xionga i współpracowników. Na gruncie tej sprzeczności opublikowałem swoje wyniki w *Journal of Materials Chemistry* w 2009 roku¹²⁷, podejmując polemikę z pracą Xionga¹²⁵. Chemia amidoboranów rozwija się bardzo dynamicznie, a stan wiedzy zmienia się z miesiąca na miesiąc. Tematyka moich badań także ewoluowała w czasie.

1.8.1. Budowa amidoboranów metali

Amidoborany metali to krystaliczne, proszkowe ciała stałe o jasnej barwie, od kremowej do szarej. Z uwagi na ich wrażliwość na kontakt z wilgocią i powietrzem atmosferycznym muszą być przetrzymywane w atmosferze gazu obojętnego. Amidoborany nie ulegają samozapłonowi, ale są łatwopalne, płoną w powietrzu jasnym, żółtym płomieniem.

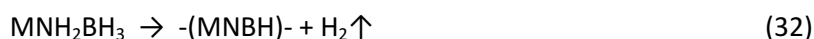
Kryształy amidoboranów zbudowane są z kationów metali i anionów amidoboranowych (NH_2BH_3^-). Nie ma żadnej reguły, jeśli chodzi o grupę przestrzenną, w jakiej krystalizują amidoborany. Zdarzają się zarówno grupy tetragonalne (amidoboran dwusodowo-magnezowy), rombowe (amidoborany litu i sodu), jak i jednoskośne (amidoboran strontu) oraz trójskośne (amidoboran litowo-sodowy).

Amidoborany podobnie jak borazan mają naturę protonowo-wodorkową. Ich cząsteczki mają taką samą budowę jak cząsteczki borazanu z tą różnicą, że jeden protonowy atom wodoru przy atomie azotu podstawiony jest atomem metalu. Różnica ta sprawia, że amidoborany są związkami jonowymi, a nie molekularnymi jak borazan. Widoczna jest też wyraźna różnica w strukturze elektronowej obu tych związków. Wiązanie B–N jest bardziej spolaryzowane w anionach amidoboranowych niż w cząsteczce borazanu, co z kolei powoduje wzrost cząstkowych ładunków na protonowych atomach wodoru.

1.8.2. Rozkład termiczny amidoboranów metali

Protonowo-wodorkowy charakter anionów amidoboranowych znacznie ułatwia rozkład amidoboranów z wydzielaniem wodoru, podobnie jak w przypadku rozkładu borazanu. W anionach amidoboranowych protonowe i wodorkowe atomy wodoru mają bardziej jonowy charakter niż w cząsteczce borazanu, dzięki czemu jeszcze łatwiej dochodzi do ich rekombinacji. Amidoborany rozkładają się zwykle w temperaturze nie przekraczającej 90°C, czyli o 20°C niższej niż temperatura rozkładu borazanu.

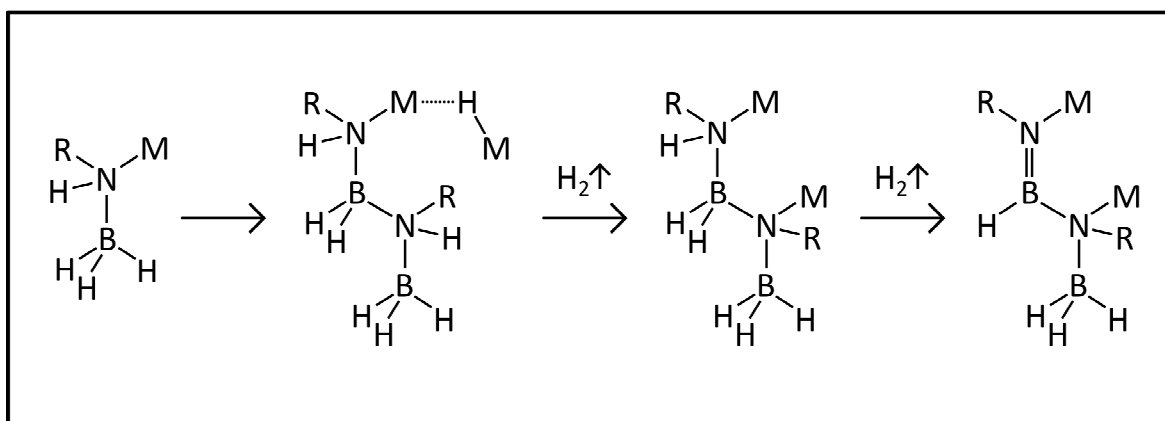
Pierwsze próby zrozumienia mechanizmu rozkładu amidoboranów podjął Xiong ze współpracownikami w 2008 roku^{125,128}. Na podstawie początkowych obserwacji zapisał on ogólne równanie reakcji rozkładu amidoboranów z wydzielaniem wodoru i jednoczesnym wytworzeniem polimerowego produktu zawierającego łańcuchy borowo-azotowe i jony metalu¹²⁵:



Po dalszych badaniach zaproponowano bardziej złożony mechanizm zakładający odtwarzanie się wodorku metalu oraz tworzenie polimerycznego produktu niezawierającego jonów metalu¹²⁸:



W 2010 roku Avary Luedtke i Tom Autrey przedstawili mechanizm wydzielania wodoru z amidoboranów metali alkalicznych¹²⁹. Po przeprowadzeniu badań związków znaczonych izotopowo zaproponowali dwucząsteczkowy mechanizm rozkładu. Mechanizm ten przewiduje rekombinację anionu wodorkowego z grupy BH_3 jednej cząsteczki z protonem z grupy NH_2 drugiej cząsteczki z jednoczesnym wytworzeniem wiązania B–N pomiędzy tymi cząsteczkami. Tworzy się cząsteczka wodoru i oligomer zawierający czterocłonowy łańcuch borowo-azotowy (Rysunek 14).



Rysunek 14. Dwucząsteczkowy mechanizm rozkładu amidoboranów zaproponowany przez Luedtke’go i Autrey’a w 2010 roku¹²⁹.

W 2009 roku zaproponowałem wspólnie z dr. hab. Wojciechem Grochałą mechanizm ubocznej ścieżki rozkładu termicznego amidoboranów (opis w Rozdziale 3.5.)¹²⁷. W późniejszej publikacji opisane są kolejne dowody potwierdzające ten mechanizm⁷⁸.

1.8.3. Amidoborany metali alkalicznych: litu, sodu i potasu

1.8.3.1. Amidoboran sodu [skrótowo: NaAB], wzór sumaryczny: NaNH_2BH_3

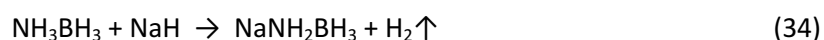
Amidoboran sodu jest najstarszym znanym związkiem z grupy amidoborанów. Po raz pierwszy został otrzymany w 1938 roku⁸³, a potem zapomniano o nim na ponad 50 lat. Został ponownie odkryty przez grupę Shore'a na przełomie lat 80. i 90. XX wieku^{113,115}, ale prawdziwe zainteresowanie przyniosła dopiero publikacja zespołu Xionga z 2008 roku dotycząca magazynowania wodoru w ciele stałym¹²⁵.

Amidoboran sodu to kremowobiałe, krystaliczne ciało stałe zawierające kationy sodowe oraz aniony amidoborанowe. Całkowita wagowa zawartość wodoru w fazie NaAB wynosi 9,4% masy. Jedna cząsteczka wodoru stanowi 3,8% masy.

Opracowano wiele różnych metod syntezy amidoborанu sodu. Dwie chronologicznie pierwsze metody opisane powyżej (równania 30 i 31), chociaż niezwykle ciekawe z historycznego i chemicznego punktu widzenia, nie mają obecnie zastosowania z uwagi na skomplikowaną procedurę oraz niskie temperatury niezbędne do przeprowadzenia reakcji.

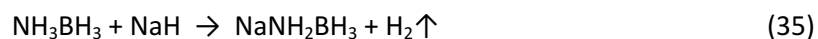
Metody syntezy

Niedenis i DeGraffenreid otrzymywali amidoboran sodu w reakcji borazanu z wodorkiem sodu w roztworze THF^{113,115}. Proces prowadzili w atmosferze gazu obojętnego (azotu), mieszając roztwór przez 24 godziny w temperaturze -78°C . Podczas reakcji obserwowali wydzielanie się gazowego wodoru zgodnie z równaniem:



Następnie filtrowali mieszaninę poreakcyjną, a stałą pozostałość osuszali. Stosując tę metodę, otrzymuje się produkt z wydajnością przekraczającą 92%.

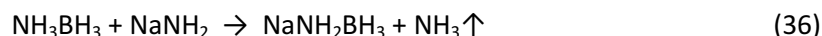
W 2008 roku Xiong i współpracownicy zaproponowali metodę suchej syntezy wykorzystującą technikę mielenia wysokoenergetycznego¹²⁵. Reakcja polega na prowadzeniu 3-godzinnego mielenia równomolowej mieszaniny borazanu i wodorku sodu w atmosferze gazu obojętnego w młynie kulowym (200 obrotów na minutę). Można dodawać również niewielką ilość grafitu w celu zwiększenia efektywności mielenia. Reakcja zachodzi według równania:



Od tamtej pory metoda „sucha” jest powszechnie stosowana, ponieważ pozwala uniknąć problematycznego etapu odparowania rozpuszczalnika, który niekiedy wbudowuje się w strukturę krystaliczną syntezowanych związków. Stosuje się różne warianty tej metody syntezy, zmieniając rodzaj elementu mielącego (kule, dysk), czas mielenia, temperaturę mielenia lub gaz obojętny wypełniający młyn. Przykładowo Keiji Shimoda i współpracownicy prowadzili mielenie przez

1 godzinę w atmosferze wodoru¹³⁰, a Fabien Sandra i współpracownicy prowadzili mielenie przez 10 minut w atmosferze argonu¹³¹. W tej ostatniej pracy znajduje się opis eksperymentu wykazującego efektywność mielenia wysokoenergetycznego stosowanego w syntezie.

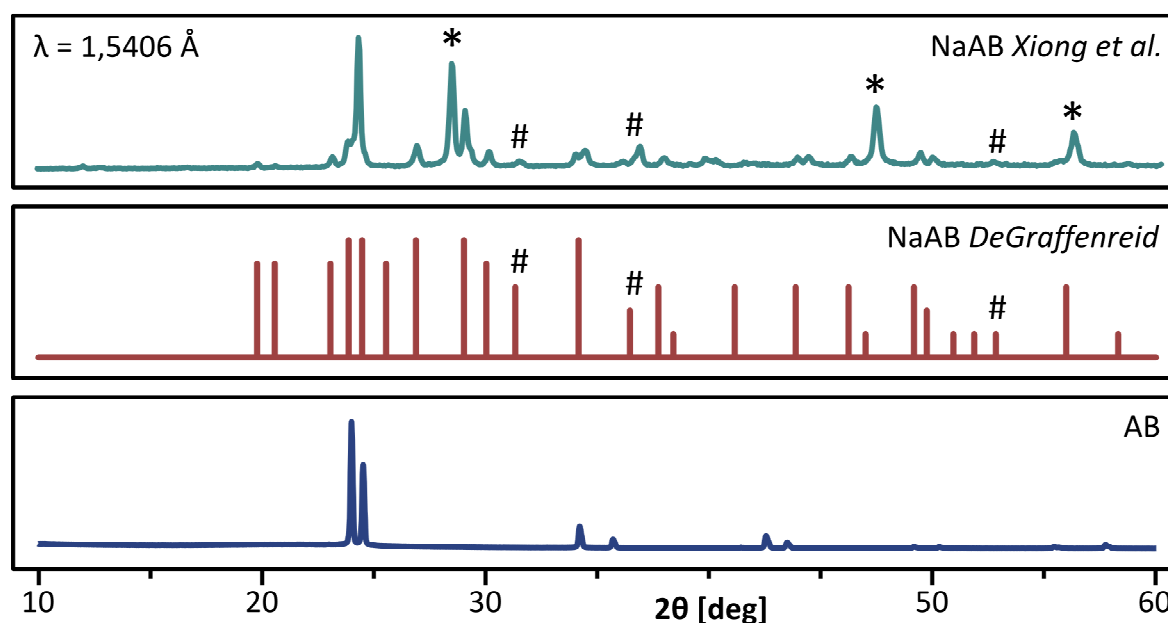
Xiong i współpracownicy zaproponowali również mokrą metodę syntezy. Reakcja przebiega w roztworze THF pomiędzy borazanem i amidkiem sodu w temperaturze pokojowej w czasie 20 godzin przy ciągłym mieszaniu¹²⁸:



Prowadząc reakcję, nie obserwuje się wzrostu ciśnienia spowodowanego wydzielającym się amoniakiem, ponieważ amoniak rozpuszcza się w THF. Otrzymany produkt należy odsączyć i osuszyć. Autorzy sugerowali, że w podobnej reakcji będzie można otrzymać również amidoborany innych metali.

Struktura krystaliczna

Pierwsze badania budowy krystalicznej amidoboranu sodu prowadziła DeGraffenreid¹¹⁵. Bezskutecznie próbowała wyhodować monokryształ, stosując jako rozpuszczalnik THF, eter koronowy, eter dietylowy oraz aminy. Bazując jedynie na wynikach proszkowych pomiarów rentgenowskich, nie była w stanie rozwiązać struktury krystalicznej. Przedstawiła jednak spis obserwowanych refleksów (Rysunek 15).



Rysunek 15. Porównanie dyfraktogramu proszkowego amidoboranu sodu otrzymanego przez Xionga i współpracowników¹²⁵ oraz uproszczone przedstawienie wyników otrzymanych przez DeGraffenreid¹¹⁵ (w oryginalnej pracy podano jedynie położenie refleksów oraz ich względną intensywność). Dla porównania – dyfraktogram borazanu. Refleksy pochodzące od wodoru sodu są oznaczone krzyżykiem (#), a refleksy pochodzące od wzorca wewnętrznego (krzem) oznaczone gwiazdką (*).

Strukturę krystaliczną amidoboranu sodu rozwiązała dopiero grupa Xionga w 2008 roku¹²⁵. Dyfraktogramy proszkowe wysokiej rozdzielczości otrzymali w Europejskim Ośrodku Synchrotronu Atomowego (ESRF) w Grenoble. Następnie, wykorzystując program DASH, rozwiązali strukturę. Potwierdzili dzięki temu zakładaną wcześniej stechiometrię i wzór sumaryczny związku (NaNH_2BH_3) zaproponowane 70 lat wcześniej przez Schlezingera i Burga⁸³. Zaobserwowali, że kation sodowy zajmuje miejsce jednego z protonowych atomów wodoru przy atomie azotu, a cały anion amidoborany ulega jedynie nieznacznej deformacji w porównaniu z takim samym fragmentem cząsteczki borazanu. Amidoboran sodu jest związkiem o charakterze jonowym w przeciwieństwie do molekularnych kryształów borazanu.

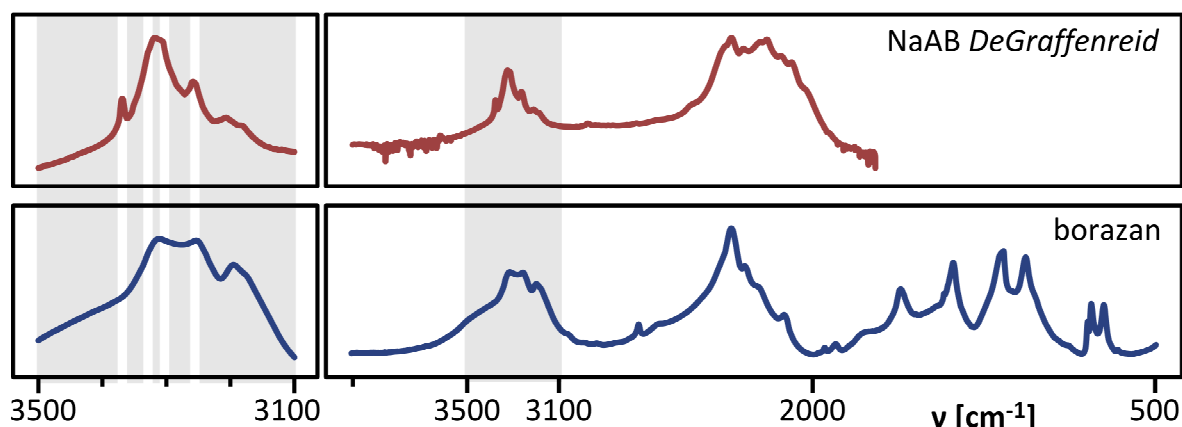
Amidoboran sodu krystalizuje w grupie przestrzennej *Pbca* (nr 61), tworząc komórkę elementarną o symetrii rombowej. Jony sodowe są tetraedrycznie koordynowane przez atomy azotu, a oddziaływanie Na–N ma charakter elektrostatyczny. Daleko położone grupy BH_3 oddziałują z jonami sodowymi jedynie za pomocą słabych sił van der Waalsa. Opublikowane rok później przez M. Razmana i współpracowników wyniki teoretycznej analizy strukturalnej amidoboranu sodu dobrze korelują z wynikami eksperymentalnymi¹³².

Ciekawe jest porównanie struktury amidoboranu sodu ze strukturą borazanu. Pierwszą i zasadniczą różnicą jest obecność atomu sodu w miejscu, gdzie w borazanie byłby aminowy atom wodoru. Wiązanie Na–N jest zdecydowanie dłuższe niż wiązanie N–H. Powoduje to przesunięcie ładunku z atomu sodu na atom azotu, a tym samym – na cały anion amidoborany. Skupienie ładunku na atomie azotu nieznacznie zmniejsza długość wiązania B–N do 1,56 Å w porównaniu z 1,58 Å w cząsteczce borazanu⁹³. Zwiększa się również polaryzacja wiązań N–H, co wpływa na wzrost cząstkowego ładunku dodatniego na amidowych atomach wodoru. Niestety Xiong i współpracownicy¹²⁵ nie opublikowali pełnej struktury amidoboranu sodu. Ograniczyli się jedynie do podania parametrów komórki elementarnej NaAB oraz do stwierdzenia, że NaAB jest związkiem izostrukтурalnym z LiAB, którego strukturę podali.

Badania spektroskopowe

DeGraffenreid przeprowadziła pomiary ^1H NMR i ^{11}B NMR dla amidoboranu sodu w deuterowanym THF (THF-d_8)¹¹⁵. W borowym widmie rezonansowym zaobserwowała charakterystyczny kwartet o przesunięciu chemicznym –21,96 ppm i stałej sprzężenia 84,2 Hz oraz odpowiadający mu kwartet w widmie protonowym o przesunięciu chemicznym +1,52 ppm i stałej sprzężenia 84,3 Hz. Pomiary NMR w cieple stałym przeprowadziła grupa Xionga w 2008 roku¹²⁵. Dla świeżo otrzymanego amidoboranu zarejestrowała tylko jeden szeroki sygnał przy przesunięciu chemicznym –22,9 ppm. Identyczny wynik otrzymał Keiji Shimoda ze współpracownikami w 2011 roku¹³⁰.

DeGraffenreid przeprowadziła również badania spektroskopowe w podczerwieni¹¹⁵. Zarejestrowała w temperaturze pokojowej widmo NaAB. Zidentyfikowała obserwowane pasma, przypisując je drganiom NH i BH (Rysunek 16). Zaobserwowała również, że widma FTIR wszystkich znanych amidoboratów metali alkalicznych mają charakterystyczny wygląd. Pasma rozciągające BH są szerokie i silne, pasma rozciągające NH są wąskie i mają średnią intensywność.



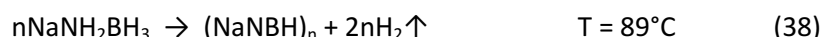
Rysunek 16. Widmo absorpcyjne IR amidoboranu sodu otrzymane przez DeGraffenreid¹¹⁵. Dla porównania – widmo IR borazanu. Z lewej strony na szarym polu powiększono zakres drgań NH, białymi liniami zaznaczono pasma NH amidoboranu sodu.

Rozkład termiczny

Pierwsze badania stabilności termicznej amidoboranu sodu przeprowadzili Schlesinger i Burg w 1938 roku stwierdzając, że po ogrzaniu do 70°C NaAB zaczyna powoli wydzielać wodór⁸³. DeGraffenreid zaobserwowała, że w temperaturze 80–90°C NaAB rozkłada się z wydzielaniem wodoru¹¹⁵. Szybkość jego wydzielania rośnie ze wzrostem temperatury. Podczas izotermicznego 72-godzinnego wygrzewania w temperaturze 103°C amidoboran sodu traci 38,3% molowych wodoru. Odpowiada to wydzieleniu jednej cząsteczki H₂ z każdej grupy amidoboranej:

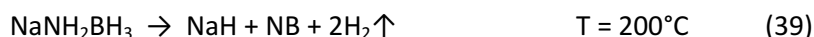


W publikacji z 2008 roku Xiong ze współpracownikami podał, że w temperaturze 89°C następuje gwałtowny rozkład amidoboranu sodu z intensywnym wydzielaniem gazowego wodoru, i ubytkiem masy 7,4%¹²⁵. Odpowiadałoby to wydzieleniu dwóch cząsteczek wodoru z każdej jednostki NaAB, co jest sprzeczne z wynikami otrzymanymi ponad dekadę wcześniej przez DeGraffenreid¹¹⁵. Xiong zaproponował równanie reakcji rozkładu:

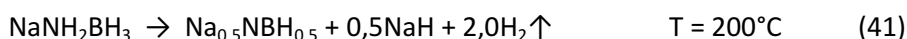
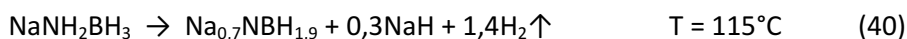


Wodór wydzielony z amidoboranu sodu był według autorów czysty¹²⁵. Szczególnie podkreślany był fakt, że wśród gazowych produktów rozkładu NaAB nie ma borazyny, która pojawia się podczas rozkładu borazanu. Autorzy zaobserwowali również szeroki endotermiczny sygnał w temperaturze około 50°C, który zinterpretowali jako topnienie próbki (patrz Rozdział 3.1.4.1.).

W kolejnej pracy Xiong i współpracownicy zaprezentowali wyniki dokładniejszych badań rozkładu termicznego amidoboranu sodu¹²⁸. Wynika z nich, że w temperaturze poniżej 100°C jest możliwe do wydzielenia tylko 4,4% wodoru, co odpowiada 1,15 mola gazowego wodoru na mol związku. Dalsze 3,1% wodoru (0,85% cząsteczki wodoru) jest wydzielane dopiero w temperaturach 100–200°C. Podtrzymują przy tym, że podczas izotermicznego wygrzewania w temperaturze poniżej 100°C możliwa jest desorpcja 7,5% wodoru. Podczas dalszego ogrzewania odtwarza się wodorek sodu i powstaje amorficzny azotek boru:



W 2011 roku Shimoda ze współpracownikami¹³⁰ opublikował wyniki badań procesu rozkładu NaAB za pomocą techniki ¹¹B NMR oraz ²³Na NMR. Podstawą był jednak pomiar termograwimetryczny, w którym zarejestrowali 4,5% ubytek masy w temperaturze około 90°C, któremu towarzyszyła emisja wodoru i amoniaku. Dalsze ogrzewanie do 200°C skutkuje wydzielaniem wodoru i utratą kolejnych 3% masy. Zestawienie widm rezonansu B–11 zebranych w różnych temperaturach wskazuje na zanik fazy amidoboranowej już w 84°C oraz powolne tworzenie się amorficznego azotku boru. W temperaturze 200°C obserwujemy już dominację sygnału pochodzącego od azotku boru. Z kolei zestawienie widm rezonansowych ²³Na stanowi dowód na odtwarzanie się wodorku sodu w miarę postępującego rozkładu NaAB. Shimoda zaproponował następujące równania reakcji rozkładu NaAB:



W temperaturze ponad 500°C materiał ulega dalszym przemianom – tworzy się heksagonalna odmiana azotku boru, a wodorek sodu rozkłada się na metaliczny sód i gazowy wodór¹³⁰.

Amidoboran sodu spełnia dwa bardzo ważne kryteria DOE stawiane stałym magazynom wodoru: jest w stanie wydzielić około 6% wagowych wodoru, a zakres temperatury operacyjnej nie przekracza 100°C. Obok tych zalet pojawiają się jednak niewątpliwe wady. Główna wada polega na niemożności ponownego naładowania układu gazowym wodorem pod wysokim ciśnieniem. Xiong i współpracownicy bezskutecznie próbowali zregenerować rozłożony amidoboran sodu pod ciśnieniem wodoru 120 barów¹²⁸. Jako przyczynę niepowodzenia wskazywali niekorzystną termodynamikę procesu jego rozkładu. Amidoboran sodu rozkłada się w reakcji egzotermicznej, więc samoistne powrotne naładowanie go gazowym wodorem z termodynamicznego punktu widzenia jest niemożliwe (patrz Rozdział 1.5.2.).

Kolejnym problemem jest wątpliwa czystość desorbowanego wodoru. Już przed opublikowaniem pracy Xionga i współpracowników¹²⁵ dysponowałem dowodami świadczącymi o zanieczyszczeniu wodoru (patrz Rozdział 3.1.4.)¹²⁷. W kolejnych latach pojawiły się doniesienia o zanieczyszczeniach wodoru desorbowanego z NaAB^{130,133} oraz amidoboranów innych metali¹³⁵.

1.8.3.2. Amidoboran litu [skrótowo: LiAB], wzór sumaryczny: LiNH_2BH_3

Amidoboran litu został przewidziany teoretycznie przez D. Armstronga i współpracowników w 1985 roku¹¹⁸, ale dopiero od publikacji grupy Xionga z 2008 roku¹²⁵ wzrosło realne zainteresowanie tym związkiem. Ze względu na bardzo dużą wagową zawartość wodoru rozważa się zastosowanie LiAB do zasilania wodorowych ogniw paliwowych. W literaturze można znaleźć kilkanaście publikacji naukowych dotyczących LiAB, które opisują jego strukturę krystaliczną, właściwości fizykochemiczne oraz próby dalszych modyfikacji tego układu.

Amidoboran litu to jasnoszare, krystaliczne ciało stałe zawierające kationy litowe oraz aniony amidoborane. Całkowita wagowa zawartość wodoru wynosi aż 13,5%. Jedna cząsteczka wodoru stanowi 5,4% masy. Opracowano kilka mokrych metod jego syntezy (przy użyciu różnych rozpuszczalników, m.in. THF, ciekły amoniak) oraz kilka ścieżek syntezy suchej wykorzystujących technikę mielenia wysokoenergetycznego.

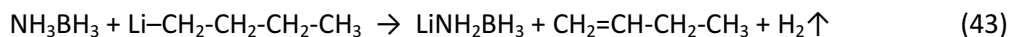
Metody syntezy

Najłatwiejszą z mokrych metod syntezy jest reakcja borazanu rozpuszczonego w THF z wodorkiem litu prowadzona w temperaturze pokojowej w atmosferze gazu obojętnego. Reakcja zachodzi zgodnie z równaniem¹¹⁵:



Reakcję prowadzi się przez 4 godziny, intensywnie mieszając. Następnie produkt należy przefiltrować i usunąć resztki rozpuszczalnika. Wydajność tej metody sięga 95%. W reakcji tworzy się również niewielka ilość borowodorku litu.

Znana jest również metoda syntezy wykorzystująca borazan oraz organiczną sól alkilo-litową (RLi). Reakcję prowadzi się w roztworze THF w temperaturze 0°C. Myers i współpracownicy stosowali do reakcji n-butyrolit (BuLi) i prowadzili syntezę aż do wydzielenia 1 równoważnika molowego gazowego wodoru¹²³:



DeGraffenreid w syntezie stosowała n-butyrolit (BuLi) lub metylolit (MeLi), według niej reakcja zachodzi zgodnie z równaniem¹¹⁵:



DeGraffenreid stwierdziła, że stosując tę metodę, nie da się otrzymać czystego związku, ponieważ zawsze będzie on zanieczyszczony śladami reagenta metaloorganicznego¹¹⁵. Obecność CH_3Li lub $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ w próbce amidoboranu litu przyspiesza jego rozkład. Niezależnie od tego, czy otrzymany amidoboran litu został wysuszony, czy przechowywany w postaci roztworu, to już po 12 godzinach zachodzi jego rozkład.

Grupa Xionga zaproponowała w 2008 roku suchą ścieżkę syntezy również dla amidoboranu litu¹²⁵. Przepis był analogiczny do syntezy NaAB: równomolową mieszaninę borazanu i wodoru litu poddaje się 3-godzinnej mieleniu w atmosferze gazu obojętnego w młynie kulowym (200 obrotów na minutę). Czasem dodaje się niewielką ilość grafitu w celu zwiększenia efektywności mielenia. Reakcja zachodzi według równania:



Produkt otrzymany w suchej reakcji przez Xionga jest zanieczyszczony śladowymi ilościami borowodoru litu (sygnał -41 ppm na widmie ¹¹B NMR), którego pochodzenie nie zostało wyjaśnione. Alternatywną procedurę mielenia dał Xiangdong Kang ze współpracownikami¹³⁴: mielenie 2-godzinne w atmosferze wodoru z prędkością 400 obrotów na minutę. Taka metoda syntezy prowadzi do otrzymania amidoboranu litu o wyższej czystości niż inne metody opisane w literaturze.

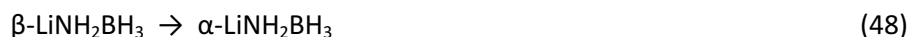
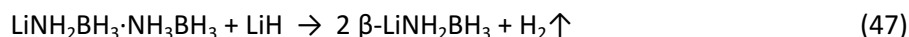
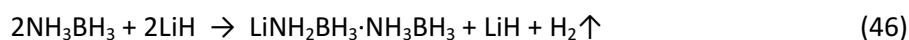
Struktura krystaliczna

DeGraffenreid próbowała również poznać strukturę kryształu amidoboranu litu¹¹⁵. Nie udało jej się jednak wyhodować monokryształu. Na podstawie pomiarów proszkowych nie była w stanie rozwiązać struktury krystalicznej, stwierdziła jedynie krystaliczność próbki. Pomiary proszkowe XRD wykorzystywała do określania czystości produktu i śledzenia procesu rozkładu próbek. Nie przedstawiła jednak obrazów dyfrakcyjnych LiAB ani nie podała położenia obserwowanych refleksów dyfrakcyjnych.

Strukturę krystaliczną amidoboranu litu rozwiązała dopiero grupa Xionga w 2008 roku¹²⁵. Zastosowali identyczną metodę jak w przypadku amidoboranu sodu (badania w ESRF, program DASH). Amidoboran litu krystalizuje w grupie przestrzennej *Pbca* (nr 61), tworząc komórkę elementarną o parametrach: $a = 7,11274(6) \text{ \AA}$, $b = 13,94877(14) \text{ \AA}$, $c = 5,15018(6) \text{ \AA}$, $V = 510,970(15) \text{ \AA}^3$. Amidoboran litu jest izostrukтурalny z amidoboranem sodu, komórki elementarne obu tych związków różnią się zasadniczo jedynie rodzajem i rozmiarem kationu. Jony litowe są tetraedrycznie koordynowane przez atomy azotu, a oddziaływanie Li-N ma charakter elektrostatyczny. Daleko położone grupy BH₃ oddziałują z jonami litowymi jedynie za pomocą słabych sił van der Waalsa. Struktura krystaliczna podana przez Xionga została potwierdzona rok później przez M. Razmana i współpracowników po teoretycznej analizie strukturalnej¹³².

Z czasem okazało się, że istnieją dwie odmiany polimorficzne amidoboranu litu¹³⁵. W 2010 roku Chengzhang Wu i współpracownicy odkryli, że stosując odpowiednią procedurę mielenia wysokoenergetycznego mieszaniny borazanu i wodoru litu, można otrzymać amidoboran litu w odmianie *beta*. Wobec istnienia dwóch odmian polimorficznych tę znaną wcześniej nazwano odmianą *alfa*. Wu przeprowadził również szczegółową analizę mechanizmu syntezy amidoboranu

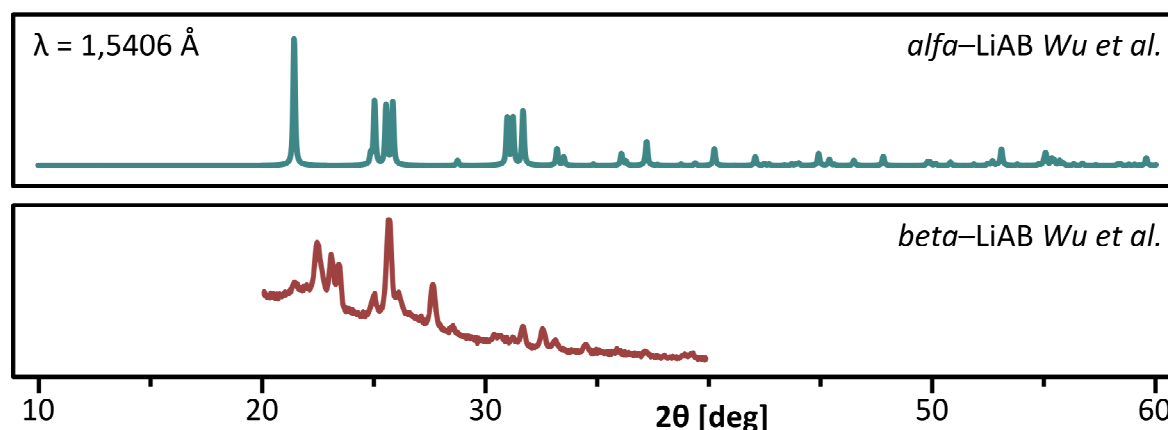
litu, odkrywając, że w pierwszym etapie pośrednim tworzy się kompleks LiAB/borazan [skrótowo: LiABAB, wzór sumaryczny: $\text{LiNH}_2\text{BH}_3 \cdot \text{NH}_3\text{BH}_3$] odkryty przez nich rok wcześniej¹³⁶. Zaproponowano ciąg reakcji obrazujący kolejne stadia syntezy:



W pierwszym stadium tworzy się głównie związek mieszany amidoboran litu/borazan oraz mniejsza ilość *alfa*-amidoboranu litu. W momencie gdy reakcja dobiega końca (wydzielony zostaje cały wodór), w produkcie dominuje odmiana *beta*-LiAB, która w miarę dalszego mielenia przekształca się z powrotem w odmianę *alfa*-LiAB (po dodatkowych kilku godzinach mielenia). Transformacji odmiany *beta* do odmiany *alfa* nie towarzyszy wydzielanie żadnych substancji gazowych. Autorzy nie wspominają o ewentualnym efekcie cieplnym przemiany, który byłby trudny do wyznaczenia podczas mielenia wysokoenergetycznego. Sam kierunek transformacji sugeruje jednak, że odmiana *beta* jest odmianą metastabilną w warunkach normalnych.

Struktura *beta*-amidoboranu litu znacząco różni się od struktury odmiany *alfa*, chociaż obie należą do tej samej grupy przestrzennej *Pbca* (nr 61) (Rysunek 17)¹³⁵. Odmiana *beta* ma ponad dwukrotnie większą komórkę elementarną o wymiarach $a = 15,15 \text{ \AA}$, $b = 7,72 \text{ \AA}$, $c = 9,27 \text{ \AA}$, $V = 1083,7 \text{ \AA}^3$ zawierającą jednak tyle samo jednostek stechiometrycznych LiAB (osiem jednostek, $Z = 8$). Objętość przypadająca na jedną cząsteczkę LiAB w odmianie *beta* wynosi $135,5(1) \text{ \AA}^3$ (dwukrotnie więcej niż w odmianie *alfa* $63,8 \text{ \AA}^3$)¹³⁵.

Dodatkowym dowodem na metastabilność odmiany *beta* jest test jej rozpuszczalności w THF: jeśli rozpuści się *beta*-LiAB w THF, a następnie przeprowadzi się jego rekrystalizację, otrzyma się odmianę *alfa*. Dlatego grupa Wu twierdzi, że odmiana *alfa* w warunkach normalnych jest bardziej trwała termodynamicznie niż odmiana *beta*¹³⁵.



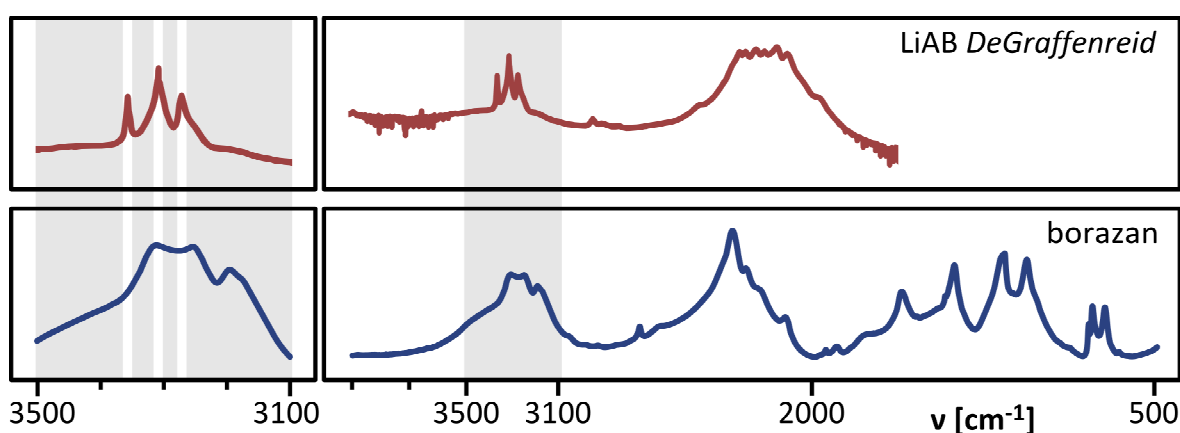
Rysunek 17. Porównanie dyfraktogramów proszkowych amidoboranu litu w odmianach krystalicznych *alfa*¹²⁵ i *beta*¹³⁵.

Badania spektroskopowe

W grupie Shore'a przeprowadzono pomiary ^1H NMR i ^{11}B NMR w deuterowanym THF (THF- d_8) dla *alfa*-amidoboranu litu¹¹⁵. W rezonansie borowym zaobserwowano kwartet o przesunięciu chemicznym $-22,33$ ppm i stałej sprzężenia $87,1$ Hz oraz odpowiadający mu kwartet w rezonansie protonowym o przesunięciu chemicznym $+1,46$ ppm i stałej sprzężenia $87,1$ Hz. Podobne wyniki zaprezentował Myers i współpracownicy w 1996 roku, obserwując przesunięcie chemiczne w widmie borowym -22 ppm¹²³. Pierwsze pomiary NMR w ciele stałym w 2008 roku podały grupy Xionga¹²⁵ oraz Kanga¹³⁴. Oba zespoły badawcze zaobserwowały dla świeżo zsyntezowanego amidoboranu litu szeroki sygnał o podobnym przesunięciu chemicznym: $-22,9$ ppm (Xiong) lub $-22,8$ ppm (Kang). Warto zauważyć, że Xiong przedstawił widma borowe zawierające niewielki sygnał -41 ppm, co może wskazywać na obecność śladowych ilości borowodorku litu, o którym wspominała również DeGraffenreid. Próbką *alfa*-amidoboranu litu przedstawiona przez Kanga nie jest zanieczyszczona borowodorkiem litu.

DeGraffenreid przeprowadziła badania spektroskopowe w podczerwieni, badając pastylki *alfa*-amidoboranu litu utartego z KBr ¹¹⁵. Zmierzyła widmo FTIR w temperaturze pokojowej (Rysunek 18), przypisując odpowiednie pasma drganiom NH i BH.

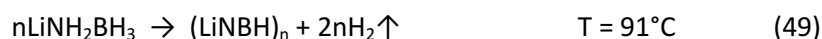
Kate Ryan ze współpracownikami w 2011 roku opublikowała wyniki badań łączących spektroskopię neutronową i spektroskopię Ramana z obliczeniami *ab initio* dla *alfa*-amidoboranu litu¹³⁷. Pozwoliło im to na precyzyjne przypisanie obserwowanych pasm do konkretnych drgań. Przypisanie pasm w widmie Ramana było zbieżne z przypisaniem pasm absorpcyjnych w widmie IR z publikacji Baumann'a z 2005 roku¹⁰⁷.



Rysunek 18. Porównanie widm absorpcyjnych IR amidoboranu litu z pracy DeGraffenreid¹¹⁵ oraz borazanu – prekursora reakcji syntezy LiAB. Z lewej strony na szarym polu powiększono zakres drgań NH, białymi liniami zaznaczono pasma NH amidoboranu litu.

Rozkład termiczny

Amidoboran litu jest traktowany jako potencjalny magazyn wodoru głównie z dwóch powodów: dużej wagowej zawartości wodoru oraz niskiej temperatury jego desorpcji. W 2008 roku Xiong ze współpracownikami jako pierwszy zbadał proces rozkładu termicznego *alfa*-amidoboranu litu¹²⁵. Zaobserwował gwałtowny spadek masy w temperaturze 91°C skorelowany z egzotermicznym pikiem DSC oraz wydzielaniem gazowego wodoru. Zarejestrowany ubytek masy sięgający 10,9% przypisano w całości wydzielanemu wodorowi. Pozwoliło to autorom zaproponować równanie reakcji rozkładu, w którym wydzielane są dwie cząsteczki wodoru na jedną cząsteczkę LiAB, przy jednoczesnym tworzeniu amorficznego produktu polimerycznego:



Wodór otrzymany z rozkładu *alfa*-amidoboranu litu był czysty. Podobnie jak w przypadku NaAB szczególnie podkreślano brak borazyny w gazowych produktach rozkładu. Tak duża zawartość wodoru możliwa do wydzielenia w niskiej temperaturze kwalifikowała *alfa*-amidoboran litu jako jeden z najbardziej obiecujących magazynów wodoru.

Wyniki przedstawione w 2008 roku przez grupę Kanga¹³⁴ różnią się nieco od wyników Xionga. Kang zaobserwował jedynie 7% spadek masy *alfa*-amidoboranu litu podczas ogrzewania w 91°C, co odpowiada wydzieleniu 1,8 cząsteczki wodoru z cząsteczki LiAB. Dopiero ogrzanie próbki do 200°C powoduje całkowite wydzielenie wodoru (dwie cząsteczki wodoru na każdą grupę amidoboranową). Po zbadaniu rozłożonych próbek techniką ¹¹B NMR odkryto obecność niewielkich ilości borowodoru litu, tworzącego się w reakcji ubocznej.

Wu i współpracownicy porównali trwałość termiczną amidoboranu litu w odmianie *alfa* i *beta*¹³⁵. Obie odmiany polimorficzne podczas rozkładu termicznego tracą 8,8% masy na skutek uwalniania wodoru, co odpowiada wydzieleniu 1,6 cząsteczki wodoru na cząsteczkę LiAB. Dla obu odmian obserwuje się również niewielki pik endotermiczny (82°C) bezpośrednio poprzedzający egzotermiczny rozkład związku (91°C). Endotermiczny sygnał przypisuje się topnieniu amidoboranu litu. Dalsze ogrzewanie w 180°C skutkuje wydzieleniem kolejnych 0,4 cząsteczki wodoru z każdej jednostki LiAB, co kończy rozkład termiczny. Autorzy zaobserwowali, że desorbowany wodór był zanieczyszczony amoniakiem na poziomie 300 ppm.

Amidoboran litu spełnia (podobnie jak NaAB) kryteria DOE stawiane stałym magazynom wodoru dotyczące zawartości wodoru oraz temperatury jego uwalniania. Niestety pod innymi względami nie spełnia on wymagań DOE. Problemem jest szczególnie nieodwracalność procesu rozkładu wynikająca z niekorzystnej termodynamiki procesu (patrz Rozdział 1.5.2). LiAB podobnie jak NaAB rozkłada się w procesie egzotermicznym. Kolejnym problemem jest czystość wydzielanego wodoru^{133,135}. Zagadnienie to było przedmiotem moich badań (patrz Rozdział 3.2.4).

1.8.3.3. Amidoboran potasu [skrótowo: KAB], wzór sumaryczny: KNH_2BH_3

Amidoboran potasu jest najslabiej poznanym amidoboranem metali alkalicznych. Po raz pierwszy został otrzymany w grupie Shore'a pod koniec lat 80. XX wieku^{113,115}. Od tamtej pory pojawiły się tylko dwie publikacje dotyczące amidoboranu potasu. W 2010 roku Himashinie Diyabalanage i współpracownicy opisali KAB jako obiecujący związek magazynujący 7,2% wodoru (pierwsza cząsteczka H_2 wydzielana z jednostki stechiometrycznej stanowi 2,9% masy)¹³⁸. W 2012 roku Shimoda ze współpracownikami opublikował studium stabilności termicznej amidoboranu potasu z wykorzystaniem techniki NMR¹³⁹.

Amidoboran potasu to szare, krystaliczne ciało stałe zawierające kationy potasowe oraz aniony amidoboranowe. Jako jedyny ze znanych amidoboranów metali alkalicznych zupełnie nie rozpuszcza się w THF – tworzy osad.

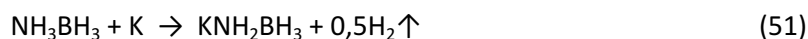
Metody syntezy

Niedenis¹¹³ i DeGraffenreid¹¹⁵ opisali metodę otrzymywania amidoboranu potasu metodą mokrą w środowisku THF. Reakcję prowadzi się w atmosferze obojętnej przez 48 godzin w temperaturze -78°C , intensywnie mieszając. Reakcja zachodzi zgodnie z równaniem:



Produkt otrzymuje się z wydajnością 87%. Proces można alternatywnie prowadzić w temperaturze pokojowej, ale wówczas dodatkowo powstają zanieczyszczenia. Z uwagi na problemy z rozdzieleniem produktu od nieprzereagowanego wodorku potasu zaleca się prowadzić reakcję z nadmiarem borazanu. Należy również zachować szczególną ostrożność, ponieważ sucha mieszanina borazanu i wodorku potasu może być wybuchowa. Z tego powodu sucha mechanochemiczna synteza wykorzystująca wodorek potasu i borazan byłaby bardzo niebezpieczna z uwagi na dużą reaktywność wodorku potasu oraz możliwy wybuch mieszaniny reakcyjnej.

DeGraffenreid podała również drugą, trudniejszą metodę syntezy z borazanu i metalicznego potasu¹¹⁵. Reakcję prowadzi się w -78°C w ciekłym amoniaku przez 3 dni:



Proces przerywa się po zaniku niebieskiej barwy pochodzącej od solwatowanych elektronów, co oznacza zakończenie reakcji. Następnie po odparowaniu amoniaku otrzymuje się bezbarwny proszek amidoboranu potasu.

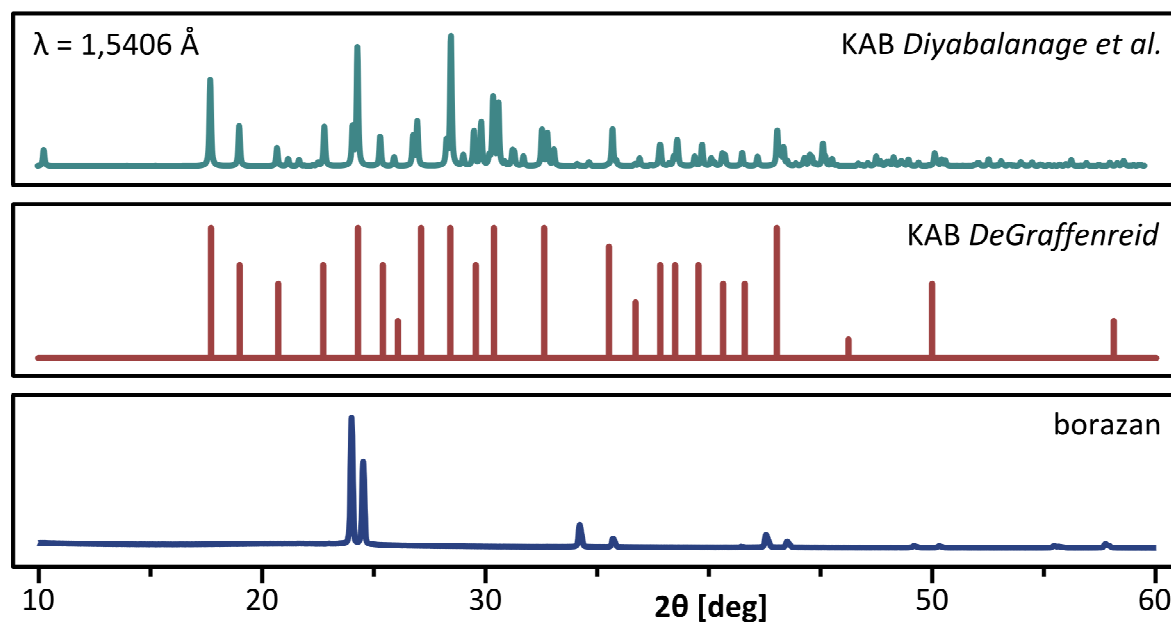
Diyabalanage otrzymał swój produkt w reakcji borazanu z wodorkiem potasu prowadzonej w THF przez 4 godziny w temperaturze pokojowej¹³⁸. Przedstawił również alternatywną metodę z użyciem benzenu jako rozpuszczalnika. Metody syntezy opracowane przez Diyabalanage były wykorzystywane również w późniejszych badaniach¹³⁹.

Struktura krystaliczna

Pierwsze próby zbadania budowy krystalicznej amidoboranu potasu podjęła DeGraffenreid¹¹⁵. Mimo że nie udało jej się wyhodować monokryształu, stosując THF, eter koronowy oraz eter dietylowy, przeprowadziła rentgenowskie pomiary proszkowe i przedstawiła spis obserwowanych refleksów. Na podstawie tych danych odtworzyłem schematyczny wygląd otrzymanych przez nią dyfraktogramów (Rysunek 19).

Rozwiązaną strukturę amidoboranu potasu przedstawił Himashinie Diyabalanage ze współpracownikami w 2010 roku¹³⁸. KAB krystalizuje podobnie jak *alfa*-LiAB i NaAB w grupie przestrzennej *Pbca* (nr 61), jednak nie jest z nimi izostrukturalny, a jego komórka elementarna jest od nich dwukrotnie większa ($a = 9,4304(1) \text{ \AA}$, $b = 8,26112(1) \text{ \AA}$, $c = 17,3403(2) \text{ \AA}$, $V = 1350,91 \text{ \AA}^3$) i zawiera nie 8, tylko aż 16 jednostek amidoboranowych.

Kryształ amidoboranu potasu zbudowany jest z jonów potasowych oraz anionów amidoboranowych, przy czym występują dwa różne koordynowane rodzaje jonów K^+ . Jony potasowe występują w koordynacji oktaedrycznej (a nie tetraedrycznej jak kationy w LiAB i NaAB), otoczone trzema ujemnie naładowanymi atomami azotu oraz trzema grupami BH_3 . Długość wiązań K–N wznosi $3,0207 \text{ \AA}$ i $3,1345 \text{ \AA}$, czyli podobnie jak w kryształach amidku potasu ($3,065 \text{ \AA}$)¹⁴⁰. Jest to ponad $2,0 \text{ \AA}$ więcej niż wiązanie N–H w anionie amidoboranowym. Grupy BH_3 znajdują się w różnej odległości od jonów K^+ ($3,3233 \text{ \AA}$, $3,3779 \text{ \AA}$ oraz $3,6131 \text{ \AA}$) ze względu na stosunkowo niską symetrię kryształu. Są to jednak podobne odległości jak w kryształach KBH_4 ($3,364 \text{ \AA}$)¹⁴¹.



Rysunek 19. Porównanie dyfraktogramu proszkowego amidoboranu potasu wygenerowanego ze struktury krystalicznej KAB rozwiązanej przez Diyabalanage’a¹³⁸ z uproszczonym przedstawieniem wyników otrzymanych przez DeGraffenreid¹¹⁵ (w oryginalnej pracy podano jedynie położenie refleksów oraz ich względną intensywność). Dla porównania – dyfraktogram borazanu.

Pomiary spektroskopowe

DeGraffenreid przeprowadziła pomiary ^1H NMR oraz ^{11}B NMR dla amidoboranu potasu w roztworze THF¹¹⁵. W borowym widmie rezonansowym zaobserwowała kwartet o przesunięciu chemicznym $-18,97$ ppm i stałej sprzężenia $81,8$ Hz oraz odpowiadający mu kwartet w widmie protonowym o przesunięciu chemicznym $+0,77$ ppm i stałej sprzężenia $82,7$ Hz.

Przeprowadziła również badania spektroskopowe w podczerwieni¹¹⁵. Widmo absorpcyjne IR w temperaturze pokojowej miało charakterystyczne pasma NH i BH. Jak do tej pory jest to jedyna praca, w której przedstawione zostały widma w podczerwieni dla amidoboranu potasu.

Rozkład termiczny

Amidoboran potasu, podobnie jak inne układy amidoborane, rozkłada się z wydzielaniem wodoru. DeGraffenreid zaobserwowała, że amidoboran potasu zaczyna się rozkładać w temperaturze 66°C ¹¹⁵. W ciągu 2-dniowego wygrzewania w temperaturze 110°C desorpcji uległo 42% molowych wodoru, co odpowiada emisji jednej cząsteczki wodoru na jednostkę KAB.

Bardzo podobne wyniki otrzymał Himashinie Diyabalanage ze współpracownikami w 2010 roku.¹³⁸ W zakresie temperatur 80 – 160°C zaobserwowali rozkład termiczny amidoboranu potasu i spadek jego masy o 6,5%. Taki sam spadek masy zaobserwowano również podczas izotermicznego wygrzewania w 80°C . Odpowiada to emisji 1,5 cząsteczki wodoru na każdą grupę amidoboranową. Za pomocą spektrometru masowego stwierdzono, że wydzielanym gazem jest czysty wodór bez najmniejszych śladów zanieczyszczenia amoniakiem. Kolejne 0,5 cząsteczki wodoru wydzielane jest w temperaturze powyżej 160°C .



Autorzy stwierdzili również, że bezpośrednia regeneracja amidoboranu potasu za pomocą gazowego wodoru nie jest możliwa¹³⁸.

Shimoda ze współpracownikami zaobserwował początek rozkładu amidoboranu potasu już w temperaturze 55°C ¹³⁹. Rozkład termiczny KAB zachodzi w dwóch etapach i skutkuje wydzielaniem czystego wodoru. W pierwszym etapie (55 – 120°C) wydzielane jest 3,3% wodoru, co odpowiada 1,1 cząsteczki wodoru na jednostkę stechiometryczną. W drugim etapie rozkładu (120 – 240°C) desorbuje się kolejne 2,5% wodoru czyli 1 cząsteczka:



Całkowity spadek masy zaobserwowany w wyniku wydzielania wodoru to 5,8%. Autorzy zaobserwowali również gwałtowny spadek masy o 19,3% w temperaturze 240 – 300°C spowodowany rozkładem KH oraz późniejszym parowaniem metalicznego potasu¹³⁹.

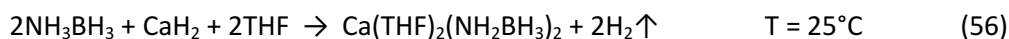
1.8.4. Amidoborany metali ziem alkalicznych: wapnia i strontu

1.8.4.1. Amidoboran wapnia [skrótowo: Ca(AB)₂], wzór sumaryczny: Ca(NH₂BH₃)₂

Amidoboran wapnia to białe, krystaliczne ciało stałe o całkowitej zawartości wodoru 10%. Jedna cząsteczka wodoru na każdą grupę amidoboranową stanowi 4% masy. Po raz pierwszy otrzymał go Himashinie Diyabalanage ze współpracownikami w 2007 roku i przedstawił jako obiecujący magazyn wodoru¹²⁴. Rok później pojawiły się dwie kolejne prace skupiające się głównie na budowie krystalicznej Ca(AB)₂ i na jego właściwościach termicznych^{142,143}.

Metody syntezy

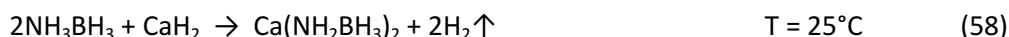
Diyabalanage ze współpracownikami zaproponował w 2007 roku mokrą metodę syntezy¹²⁴. Reakcję prowadzono w THF pomiędzy borazanem i wodorkiem wapnia w stosunku molowym 2:1. Następnie roztwór intensywnie mieszano w temperaturze pokojowej przez kilka godzin.



Po odparowaniu rozpuszczalnika otrzymuje się białe krystaliczne ciało stałe zawierające dwie cząsteczki rozpuszczalnika (THF) na każdą jednostkę amidoboranu wapnia. Pozostałości rozpuszczalnika można usunąć, umieszczając próbkę w próżni w temperaturze pokojowej. Mimo tych zabiegów, śladowe, niestechiometryczne ilości THF pozostają w próbce. Można je usunąć jedynie wygrzewając próbkę w temperaturze 70°C.

Inną metodę syntezy przedstawił w 2008 roku Jan Spielmann ze współpracownikami¹⁴². Jego celem było otrzymanie monokryształu Ca(AB)₂ do szczegółowych badań rentgenowskich procesu wydzielania wodoru. Rozpuszczono borazan w THF i ochłodzono do temperatury -20°C, następnie dodano roztwór „cząsteczkowego wodorku wapnia”¹⁴⁴, [(DIPPnacnac)CaH(thf)]₂, w stosunku molowym 2:1, intensywnie mieszając. Otrzymano krystaliczne ciało stałe zawierające cząsteczki Ca(AB)₂ koordynowane grupami organicznymi. W 2009 roku pojawiła się kolejna praca Spielmana i współpracowników o rozkładzie termicznym kompleksu amidoboranu wapnia¹⁴⁵.

W 2008 roku Hui Wu i współpracownicy przedstawili suchą metodę syntezy amidoboranu wapnia. Mieszaninę borazanu i wodorku wapnia mielono w młynie kulowym w atmosferze helu przez 1 godzinę z prędkością 200 obrotów na minutę.



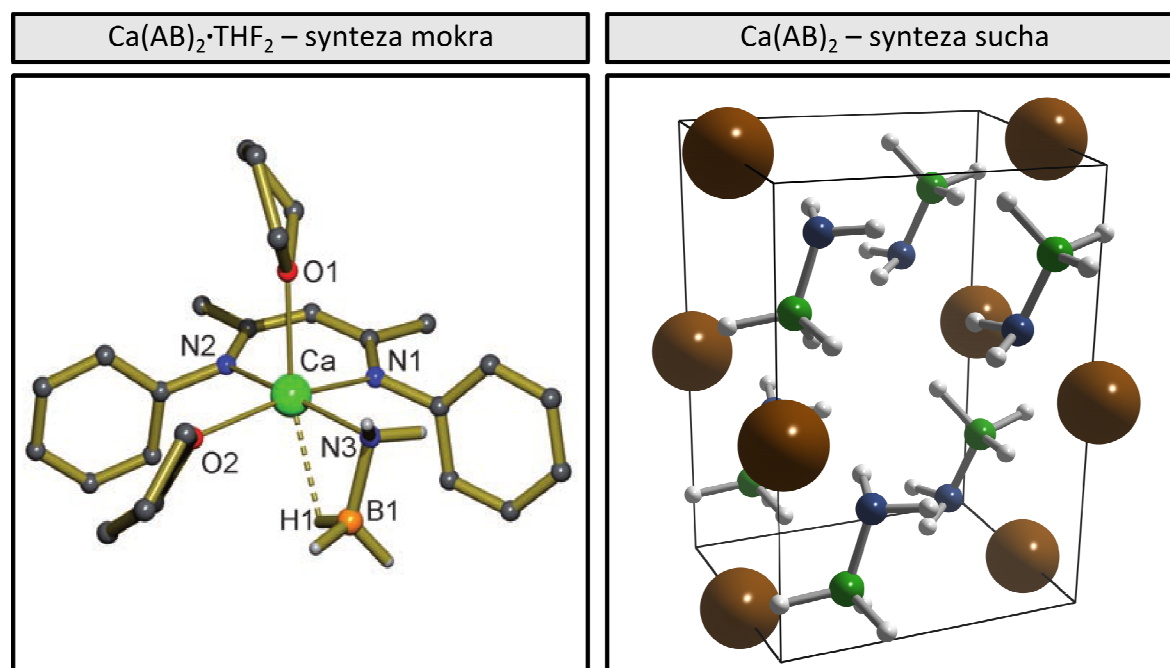
Otrzymany produkt proszkowy nie był zanieczyszczony rozpuszczalnikami. Metoda suchej syntezy jest dużo szybsza od metody mokrej i daje produkt o większej czystości.

Struktura krystaliczna

Diyabalanage podał strukturę krystaliczną adduktu $\text{Ca}(\text{AB})_2$ i THF^{124} . Addukt krystalizuje w układzie rombowym w grupie przestrzennej $Pnmm$ (nr 58). Parametry komórki elementarnej to: $a = 7,910(2) \text{ \AA}$; $b = 17,570(4) \text{ \AA}$; $c = 4,6700(9) \text{ \AA}$; $V = 649,0(2) \text{ \AA}^3$.

Spielmann przedstawił strukturę kompleksu $\text{Ca}(\text{AB})_2$ z ligandami organicznymi¹⁴². Związek krystalizuje w grupie przestrzennej $P2_1/n$ (nr 11) w komórce elementarnej: $a = 12,6798(7) \text{ \AA}$; $b = 20,2834(12) \text{ \AA}$; $c = 16,0721(9) \text{ \AA}$; $\beta = 103,694(3)^\circ$; $V = 4016,1(4) \text{ \AA}^3$; $Z = 4$ (Rysunek 20).

W 2008 roku grupa Hui Wu rozwiązała strukturę krystaliczną amidoboranu wapnia otrzymanego w suchej syntezie¹⁴³, która znacząco różni się od struktury jego adduktu z THF (Rysunek 20)¹²⁴. $\text{Ca}(\text{AB})_2$ ma niższą symetrię (układ jednoskośny, grupa przestrzenna $C2$, nr 5) oraz mniejszą komórkę elementarną: $a = 9,100(2) \text{ \AA}$; $b = 4,371(1) \text{ \AA}$; $c = 6,441(2) \text{ \AA}$; $\beta = 93,19^\circ$. Termiczne właściwości amidoboranu wapnia nie zależą jednak od sposobu syntezy.



Rysunek 20. Porównanie struktury krystalicznej amidoboranu wapnia otrzymanego metodą mokrą (z lewej, fragment komórki elementarnej – ilustracja oryginalna)¹⁴² i suchą (z prawej)¹⁴³.

Badania spektroskopowe

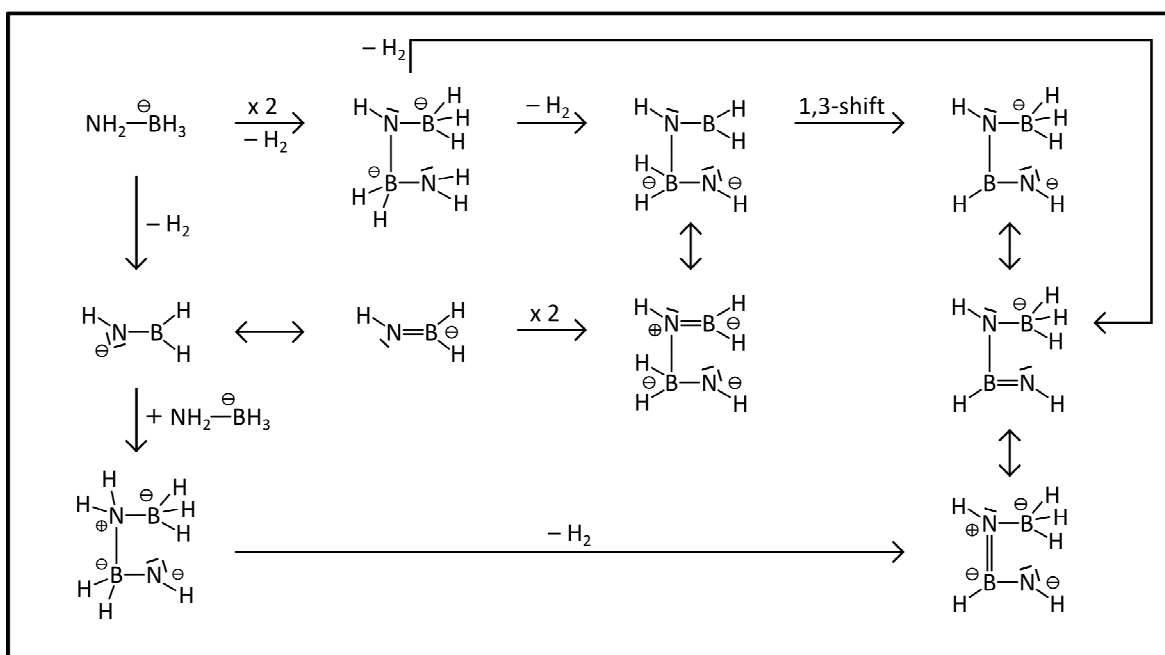
Diyabalanage przeprowadził pomiary ^1H NMR oraz ^{11}B NMR dla amidoboranu wapnia w ciele stałym w temperaturze pokojowej¹²⁴. W borowym widmie rezonansowym zaobserwowano sygnał o przesunięciu chemicznym $-23,62 \text{ ppm}$. Jest to zakres charakterystyczny dla grup amidoboranowych.

Diyabalanage podał również wyniki pomiarów spektroskopowych w podczerwieni i przypisał pasma drganiom NH ($2977,7 \text{ cm}^{-1}$; $2879,6 \text{ cm}^{-1}$) oraz BH ($2196,7 \text{ cm}^{-1}$; $2146,2 \text{ cm}^{-1}$).

Rozkład termiczny

Amidoboran wapnia ulega rozkładowi termicznemu dwuetapowo z wydzielaniem wodoru, a oba etapy rozkładu są egzotermiczne^{124,143}. Pierwszy etap jest bezpośrednio poprzedzony topnieniem substancji, zachodzącym w temperaturze 98–100°C¹²⁴. Następnie w temperaturze około 110°C obserwuje się wydzielanie gazowego wodoru odpowiadające utracie jednej cząsteczki wodoru na jednostkę stechiometryczną amidoboranu wapnia. Drugi etap rozkładu zachodzi w temperaturze około 140°C, a wydzielane są dwie cząsteczki wodoru. Diyalanage zaobserwował, że wodór wydzielany z $\text{Ca}(\text{AB})_2$ jest śladowo zanieczyszczony amoniakiem i borazyną, jednak zanieczyszczenie to nie przekracza 0,1% masy wydzielanego gazu¹²⁴.

Spielmann ze współpracownikami przeprowadził wnikliwe badania mechanizmu rozkładu amidoboranu wapnia¹⁴². Jest to jedyna praca, w której proces rozkładu $\text{Ca}(\text{AB})_2$ był śledzony za pomocą techniki NMR w fazie ciekłej. Było to możliwe dzięki syntezie skomplikowanego kompleksu amidoboranu wapnia z dużymi ligandami organicznymi, który doskonale rozpuszcza się w rozpuszczalnikach organicznych. Zaobserwowano, że $\text{Ca}(\text{AB})_2$ w benzenie zaczyna wydzielać wodór już w temperaturze 20°C i ulega całkowitemu rozkładowi w temperaturze 40°C w ciągu 16 godzin. Wyniki pomiarów NMR oraz pomiarów rentgenowskich pozwoliły na stworzenie międzycząsteczkowego mechanizmu rozkładu amidoboranu wapnia. Mechanizm zakłada atak ujemnie naładowanej grupy NH_2 z jednej cząsteczki na grupę BH_3 innej cząsteczki. Dochodzi wówczas do dimeryzacji typu głowa-ogon (ang. *head-to-tail dimerisation*). Mechanizm zaproponowany przez grupę Spielmana przedstawiono na Rysunku 21.



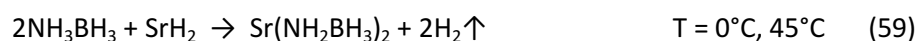
Rysunek 21. Mechanizm rozkładu termicznego amidoboranu wapnia zaproponowany przez Spielmana i współpracowników¹⁴².

1.8.4.2. Amidoboran strontu [skrótowo: $\text{Sr}(\text{AB})_2$], wzór sumaryczny: $\text{Sr}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_2$

Amidoboran strontu to krystaliczne ciało stałe. Całkowita zawartość wodoru wynosi 6,8%. Jedna cząsteczka wodoru na każdy anion amidoboranowy stanowi 2,7% masy układu. $\text{Sr}(\text{AB})_2$ został otrzymany po raz pierwszy w 2010 roku przez Qingana Zhanga i współpracowników¹⁴⁶.

Metody syntezy

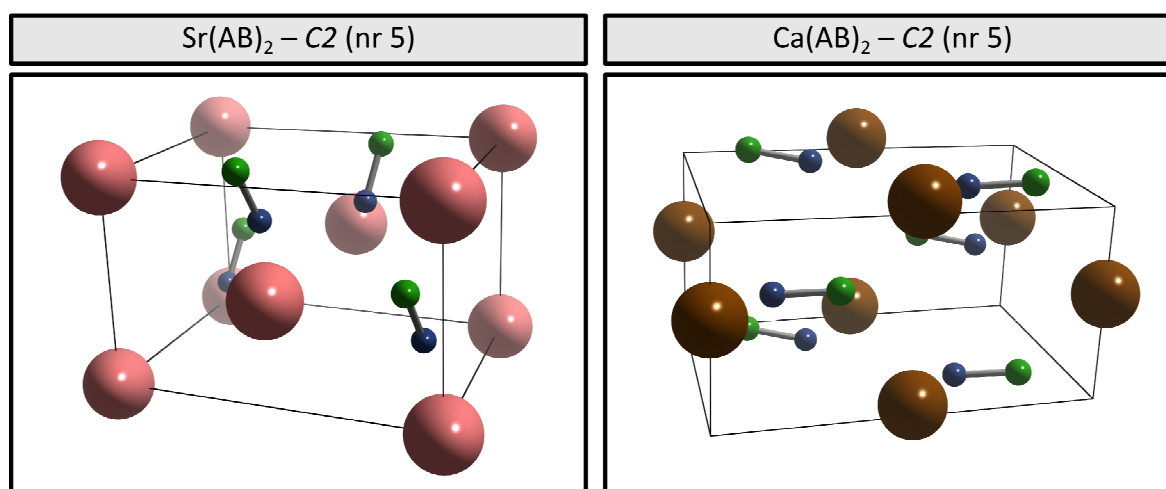
Jedyną znaną metodą otrzymywania $\text{Sr}(\text{AB})_2$ jest synteza mechanochemiczna¹⁴⁶. Mieszaninę borazanu i wodorku strontu w stosunku molowym 2:1 miele się w temperaturze 0°C przez godzinę w seriach po 5 minut z 20-minutowymi przerwami na chłodzenie. Mieszaninę reakcyjną należy chłodzić, żeby zminimalizować ryzyko przegrzania próbki podczas syntezy, a tym samym jej częściowego rozkładu. Następnie zieloną próbkę poddaje się dwugodzinnemu wygrzewaniu w temperaturze 45°C w celu przyspieszenia reakcji borazanu z wodorkiem strontu.



Reakcja przebiega z wydajnością około 60%. Podczas ogrzewania w wyższych temperaturach reakcja syntezy biegnie dalej równolegle z rozpoczynającym się rozkładem termicznym próbki.

Struktura krystaliczna

Zhang i współpracownicy rozwiązali strukturę krystaliczną amidoboranu strontu, bazując na pomiarach proszkowych¹⁴⁶. $\text{Sr}(\text{AB})_2$ krystalizuje w układzie jednoskośnym w grupie przestrzennej C2 (nr 5) podobnie jak $\text{Ca}(\text{AB})_2$ (Rysunek 22). Badania rentgenowskie amidoboranu strontu pozwoliły wyznaczyć położenie ciężkich atomów, jednak nie dały informacji o położeniu atomów wodoru. Autorzy zamierzają przeprowadzić pomiary neutronowe, które pozwolą dokładnie określić położenie atomów wodoru.



Rysunek 22. Porównanie struktury krystalicznej amidoboranu strontu (z lewej)¹⁴⁶ i amidoboranu wapnia z suchej syntezy (z prawej)¹⁴³.

W dyfraktogramach świeżo otrzymanego amidoboranu strontu Zhang i współpracownicy zarejestrowali charakterystyczny garb pochodzący od niezidentyfikowanej fazy amorficznej. Autorzy podejrzewają, że jest to produkt częściowego rozkładu $\text{Sr}(\text{AB})_2$ spowodowanego przegrzaniem próbki podczas syntezy.

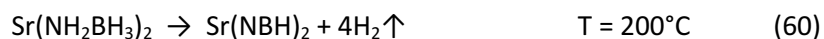
Rozkład termiczny

Amidoboran strontu otrzymany w wyniku mielenia rozkłada się w reakcji egzotermicznej z wydzielaniem wodoru¹⁴⁶. Rozkład przebiega w dwóch etapach. Pierwszy etap rozpoczyna się już w temperaturze około 40°C. Początkowo rozkład przebiega wolno, osiągając maksymalną szybkość w temperaturze 58°C. Należy jednak pamiętać, że początkowy spadek masy w temperaturach 40–60°C jest spowodowany również biegnącą równolegle reakcją syntezy $\text{Sr}(\text{AB})_2$ pomiędzy nieprzereagowanymi substratami. W pierwszym etapie rozkładu amidoboran strontu uwalnia czysty wodór poniżej 65°C. Powyżej tej temperatury zaczynają się pojawiać zanieczyszczenia – amoniak oraz diboran. Drugi etap rozkładu $\text{Sr}(\text{AB})_2$ rozpoczyna się w temperaturze około 85°C i częściowo nakłada się z etapem pierwszym. Maksymalna prędkość rozkładu jest obserwowana w temperaturze 93°C. Uwalniany wodór jest zanieczyszczony amoniakiem oraz diboranem.

W czasie ogrzewania do 200°C amidoboran strontu traci 11,2% masy. Jest to więcej niż całkowita zawartość wodoru w $\text{Sr}(\text{AB})_2$, co stanowi dodatkowy dowód na wydzielanie się zanieczyszczeń. Autorzy zauważyli, że proces wydzielania amoniaku i diboranu jest niezależny od dwuetapowego procesu uwalniania wodoru. Zanieczyszczenia pojawiają się jedynie powyżej 65°C. Poniżej 65°C desorbuje się czysty wodór stanowiący 3% masy całkowitej amidoboranu strontu¹⁴⁶.

W przypadku zastosowania długiego wstępnego wygrzewania w temperaturze 45°C nie obserwuje się w ogóle pierwszego etapu rozkładu amidoboranu strontu, a rozkład rozpoczyna się w 65°C od wydzielania amoniaku i diboranu. Wodór ulega desorpcji dopiero w drugim etapie w 93°C i zawiera zanieczyszczenia¹⁴⁶.

Całkowity proces rozkładu amidoboranu strontu z założeniem wydzielania czystego wodoru można zapisać równaniem:



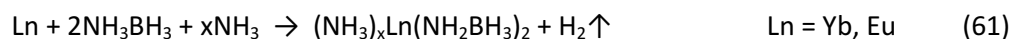
Autorzy nie podają mechanizmu tłumaczącego wydzielanie amoniaku. Wskazują jednak, że znalezienie metody zatrzymującej wydzielanie amoniaku z amidoboranu strontu jest kluczowe, jeśli myśli się o wykorzystaniu go do zasilania ogniw paliwowych.

1.8.5. Amidoborany metali ziem rzadkich – iterbu i europu

Syntezą i badaniami amidoboranów metali ziem rzadkich zajmowała się do tej pory jedynie Teresa Salupo z grupy Shore'a¹¹⁴. W trakcie badań lantanowców na II stopniu utlenienia udało jej się otrzymać amidoboran iterbu $[Yb(NH_2BH_3)_2]$; skrótowo $Yb(AB)_2$ oraz amidoboran europu $[Eu(NH_2BH_3)_2]$; skrótowo $Eu(AB)_2$. Są to żółtawe, drobnokrystaliczne ciała stałe.

Metody syntezy

Amidoborany iterbu (II) i europu (II) otrzymuje się w ten sam sposób¹¹⁴. W reaktorze umieszcza się borazan oraz metaliczny lantanowiec w stosunku molowym 2:1, a następnie wprowadza się gazowy amoniak. Po ochłodzeniu do temperatury ciekłego azotu amoniak ulega skropleniu. Lantanowce (podobnie jak metale alkaliczne) rozpuszczają się w ciekłym amoniaku, a roztwór przybiera barwę granatową, pochodzącą od solwatowanych elektronów. W roztworze amoniaku przy intensywnym mieszaniu dochodzi do reakcji, w której wydziela się gazowy wodór:



Reakcja iterbu z borazaniem przebiega szybko. Granatowy roztwór ciekłego amoniaku szybko zmienia barwę na zieloną, a po 10 minutach przybiera barwę żółtą. W ciągu pierwszych 15 minut wydzielony zostaje cały wodór, reakcja przebiega z wydajnością 91%. Po odparowaniu amoniaku otrzymuje się żółtobrazowy proszek – kompleks amidoboranu iterbu (II) z amoniakiem.

Reakcja europu z borazaniem przebiega dużo wolniej niż reakcja iterbu. Granatowy roztwór ciekłego amoniaku bardzo powoli zmienia barwę na zieloną, a potem na żółtą. Reakcja trwa ponad 3 godziny i przebiega z wydajnością 88%. Po odparowaniu amoniaku otrzymuje się żółtozielony proszek, czyli kompleks amidoboranu europu (II) z amoniakiem.

Amidoborany iterbu i europu znakomicie rozpuszczają się w pirydynie, tworząc błękitnozielone roztwory. Po odparowaniu pirydyny pozostają zielonkawe kryształy zawierające kompleks amidoboranu lantanowca z pirydyną $[(C_5H_5N)_2Ln(NH_2BH_3)_2]$. Nie udało się wyhodować kryształów amidoboranów iterbu i europu pozwalających na rozwiązanie ich struktury krystalicznej. Ich stechiometria została jedynie potwierdzona za pomocą analizy elementarnej.

Amidoborany iterbu i europu nie zostały otrzymane w postaci czystej. Jedyne próbki, jakimi dysponowała Salupo, to kompleksy z amoniakiem lub z pirydyną. Autorka przeprowadziła jedynie badania spektroskopii absorpcyjnej IR, identyfikując pasma NH i BH w widmach tych związków.

Rozkład termiczny

Amidoborany iterbu i europu są stabilne termicznie w temperaturach poniżej temperatury wrzenia amoniaku ($-33,5^\circ C$). Powyżej $-30^\circ C$ ulegają rozkładowi z wydzieleniem gazowego wodoru. W wyniku rozkładu termicznego powstaje biały amorficzny proszek.

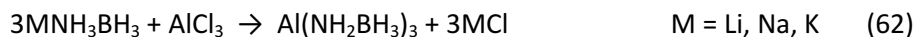
1.8.6. Amidoborany metali bloku p – amidoboran glinu [skrótowo Al(AB)₃], wzór: Al(NH₂BH₃)₃

Zainteresowanie amidoboranem glinu wynika głównie z dużej zawartości wodoru sięgającej 12,8% masy. Jest to zdecydowanie więcej niż w wodorku glinu (AlH₃, 10%) i glinowodorku litu (LiAlH₄, 10,5%). Glin jest najlżejszym trójwartościowym metalem, więc jest oczywistym kandydatem do syntezy kolejnych układów amidoboranowych.

W latach 2009 i 2010 pojawiały się doniesienia o udanej syntezie amidoboranu glinu przez M. Fredericka Hawthorne'a i współpracowników z University of Missouri^{147,148,149}. Te doniesienia znalazły się jedynie w raportach uniwersyteckich i nie zostały potwierdzone przez inne grupy.

Metody syntezy

Autorzy otrzymali amidoboran glinu w reakcji metatezy, wykorzystując amidoboran alkaliczny (Li, Na lub K) oraz chlorek glinu. Otrzymany amidoboran glinu jest białym, krystalicznym ciałem stałym. Reakcję prowadzi się w niskiej temperaturze (nie podano rodzaju rozpuszczalnika):



W raporcie nie ma żadnych szczegółów dotyczących warunków prowadzenia reakcji.

Najlepsza wydajność syntezy jest obserwowana przy zastosowaniu amidoboranu litu, jednak pojawiają się problemy z oddzieleniem LiCl od otrzymanego produktu. Autorzy sugerują użycie amidoboranu sodu ze względu na wysoką czystość produktu i dobrą wydajność (89%)¹⁴⁹.

Badania rentgenowskie i spektroskopowe

Autorzy przeprowadzili pomiary rentgenowskie i zidentyfikowali nową fazę krystaliczną Al(AB)₃ (refleksy dyfrakcyjne w zakresie 40–80° w skali 2 theta). Brak jest jednak doniesień o rozwiązaniu struktury krystalicznej amidoboranu glinu¹⁴⁹.

Czystość Al(AB)₃ została określona przy użyciu metod ¹¹B NMR oraz ²⁷Al NMR^{147,148,149}. W widmach borowych jest widoczny charakterystyczny dla amidoboranów kwartet o przesunięciu chemicznym –22,2 ppm (J = 90 Hz). Nie przedstawiono widm absorpcyjnych w podczerwieni.

Rozkład termiczny

Amidoboran glinu rozkłada się termicznie w procesie egzotermicznym w temperaturze około 60°C, wydzielając wodór. Al(AB)₃ uwalnia 4,1 cząsteczki wodoru na każdą jednostkę stechiometryczną w temperaturze do 190°C (6% masy). Desorbowany wodór nie jest zanieczyszczony amoniakiem^{147,148,149}.

Autorzy wspominają, że desorpcja wodoru z Al(AB)₃ w roztworze z dodatkiem cieczy jonowej (tetrafluoroboran 1-butylo-3-metyloimidazolu) zachodzi ze zwiększoną wydajnością. W tych warunkach wydziela się 25–30% wodoru więcej niż podczas rozkładu w ciele stałym¹⁴⁹.

1.8.7. Amidoborany dwumetaliczne

W 2011 roku pojawiły się niemal równocześnie (na przestrzeni 3 tygodni) trzy publikacje donoszące o syntezie „pierwszego” amidoboranu zawierającego kationy dwóch różnych metali w obrębie jednej fazy krystalicznej. Chronologicznie pierwsza ukazała się praca o amidoboranie dwusodowo-magnezowym (14 kwietnia)¹⁵⁰, tydzień później wydrukowano pracę o amidoboranie sodowo-magnezowym (21 kwietnia)¹⁵¹, a po kolejnych dwóch tygodniach ukazała się publikacja mojego współautorstwa o amidoboranie litowo-sodowym (7 maja)¹⁵². Każda z tych prac skupiała się na możliwości wykorzystania nowego układu jako stałego magazynu wodoru. Dokładne omówienie właściwości amidoboranu litowo-sodowego znajduje się w Rozdziale 3.3.

Na początku 2012 roku grupa Xiangdonga Kanga opublikowała pracę o syntezie dwumetalicznych amidoboranów opartych na mieszanych wodorkach magnezu i metali alkalicznych: sodu, potasu i rubidu (amidoboran potasowo-magnezowy i rubidowo-magnezowy)¹⁵³. Autorom nie udało się rozwiązać struktur krystalicznych nowo otrzymanych układów, a ich właściwości termiczne są zbliżone do właściwości opisanego wcześniej amidoboranu sodowo-magnezowego¹⁵¹.

1.8.7.1. Amidoboran dwusodowo-magnezowy [skrótowo $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{AB})_4$], wzór: $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_4$

Amidoboran dwusodowo-magnezowy po raz pierwszy został otrzymany w grupie Hui Wu w 2011 roku¹⁵⁰. Układ ten zawiera 10,5% wodoru – jedna cząsteczka wodoru na każdą grupę amidoboranową stanowi 4,2% masy.

Metody syntezy

Hui Wu ze współpracownikami opracowała metodę suchej mechanochemicznej syntezy¹⁵⁰. Mieleniu poddaje się mieszaninę wodorku sodu, wodorku magnezu i borazanu w stosunku molowym 1:1:2 przez 80 minut w atmosferze helu. Autorzy próbowali prowadzić syntezę również z mieszanin o innym stosunku molowym, jednak najlepsze wydajności otrzymuje się z układu 1:1:2. $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{AB})_4$ nie powstaje jednak z wydajnością 100%. W mieszaninie poreakcyjnej występują duże ilości nieprzereagowanych substratów.

Struktura krystaliczna

Rozwiązaną strukturę amidoboranu potasu Wu przedstawiła w tej samej publikacji¹⁵⁰. Struktura została rozwiązana w oparciu o rentgenowskie badania proszkowe oraz dyfrakcję neutronową. $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{AB})_4$ krystalizuje w grupie przestrzennej $I4_1/a$ (nr 88) w układzie tetragonalnym. Komórka elementarna jest duża: $a = 9,415 \text{ \AA}$, $c = 12,413 \text{ \AA}$, $V = 1100,32 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$.

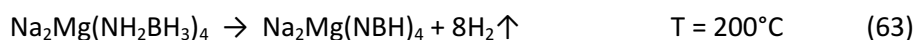
Autorzy przeprowadzili również obliczenia teoretyczne w celu niezależnego ustalenia położenia atomów w komórce elementarnej.

Kryształ amidoboranu dwusodowo-magnezowego ma interesującą budowę¹⁵⁰. Dwudodatnie kationy magnezowe łączą się za pomocą wiązań jonowych z czterema atomami azotu z grup amidoboranowych, tworząc ugrupowanie $\text{Mg}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_4^{2-}$ o przybliżonej symetrii tetraedrycznej. Długość wiązania Mg–N wynosi 2,104 Å, czyli podobnie jak w kryształach amidku magnezu (1,997–2,172 Å). Z kolei kationy sodowe znajdują się w otoczeniu oktaedrycznym, oddziałując z grupami BH_3 . Długość wiązania Na–B wynosi od 2,900 Å do 3,634 Å, czyli podobnie jak w kryształach borowodorku magnezu (3,065 Å). Odległość pomiędzy protonowymi i wodorowymi atomami wodoru wynosi 2,107 Å i jest bardzo mała w porównaniu z wartością dla borazanu (2,91 Å) oraz innych amidoboranów (średnio około 2,4 Å). Krótsze i silniejsze wiązania $\delta^+\text{H}\cdots\text{H}^{\delta-}$ przekładają się na większą energię sieci krystalicznej oraz niższą temperaturę desorpcji wodoru.

Rozkład termiczny

Amidoboran dwusodowo-magnezowy rozkłada się w reakcji egzotermicznej z wydzielaniem gazowego wodoru. Pierwszy etap rozkładu termicznego rozpoczyna się już w temperaturze około 65°C, ale wydziela się wówczas jedynie niewielka ilość wodoru silnie zanieczyszczonego amoniakiem¹⁵⁰. Drugi etap rozkładu przebiega w zakresie temperatur 130–155°C, a trzeci etap – w zakresie 155–180°C. W dwóch ostatnich etapach wydziela się wodór zanieczyszczony amoniakiem (zawartość amoniaku nie przekracza 1% molowego). Z uwagi na obecność dużej ilości innych faz krystalicznych w próbkach $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{AB})_4$ nie wiadomo do końca, które efekty pochodzą bezpośrednio od amidoboranu dwusodowo-magnezowego, a które od zanieczyszczeń.

Całkowity spadek masy w procesie rozkładu termicznego $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{AB})_4$ poniżej 200°C wynosi 8,4% masy, co odpowiada wydzieleniu dwóch cząsteczek H_2 z każdej grupy amidoboranowej¹⁵⁰.



Najintensywniejszy rozkład następuje w trzecim etapie, kiedy wydziela się około 5% wodoru. Zachodzi on jednak w temperaturze zbyt wysokiej (130–180°C), by móc zastosować ten układ do bezpośredniego zasilania ogniw paliwowych (60–90°C).

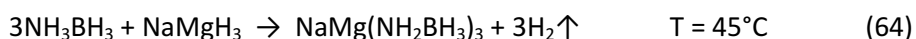
Wu i współpracownicy podjęli nieudaną próbę regeneracji amidoboranu dwusodowo-magnezowego za pomocą gazowego wodoru pod zwiększonym ciśnieniem¹⁵⁰. Mimo niepowodzenia zaznaczyli, że chemiczna ścieżka regeneracji jest możliwa i wymaga dalszych badań eksperymentalnych.

1.8.7.2. Amidoboran sodowo-magnezowy [skrótowo NaMg(AB)₃], wzór: NaMg(NH₂BH₃)₃

Xiangdong Kang ze współpracownikami otrzymał amidoboran sodowo-magnezowy¹⁵¹. Układ ten zawiera 10,9% wagowych wodoru. Jedna cząsteczka wodoru z każdej grupy amidoboranowej stanowi 4,4% masy układu.

Metody syntezy

Grupa Kanga opracowała dwuetapową ścieżkę syntezy amidoboranu sodowo-magnezowego¹⁵¹. Pierwszym etapem jest mielenie wysokoenergetyczne proszkowej mieszaniny borazanu i wodorku sodowo-magnezowego (NaMgH₃) w stosunku molowym 3:1. Reakcja syntezy nie przebiega jednak podczas mielenia, ponieważ wodorek sodowo-magnezowy jest dużo mniej reaktywny niż wodorki metali alkalicznych. Drugi krok to izotermiczne wygrzewanie przemielonej mieszaniny reagentów w temperaturze 45°C. Podczas wygrzewania wydzielą się czysty wodór stanowiący 3,4% masy reagentów, co odpowiada 0,8 cząsteczki wodoru na każdą cząsteczkę borazanu. Reakcja syntezy będzie zgodnie z równaniem:



Wydajność syntezy osiąga około 80%, a w mieszaninie poreakcyjnej można znaleźć również ślady substratów (borazanu i wodorku sodowo-magnezowego) oraz amidoboranu sodu powstającego w reakcji ubocznej. Temperaturę wygrzewania dobrano tak, by mieć pewność, że żaden z substratów nie ulegnie jakimkolwiek przemianom oraz by nowo powstały produkt nie uległ rozkładowi termicznemu.

Reakcja syntezy NaMg(AB)₃ według równania (64) jest procesem egzotermicznym (–41 kJ/mol H₂), ale efekt cieplny tej reakcji jest około 2 razy mniejszy niż w przypadku amidoboranów metali alkalicznych.

Struktura krystaliczna

Autorom nie udało się rozwiązać struktury krystalicznej amidoboranu sodowo-magnezowego na podstawie rentgenowskich pomiarów proszkowych¹⁵¹. Udało się zidentyfikować nowo otrzymaną fazę krystaliczną, przypisując jej odpowiednie refleksy dyfrakcyjne, oraz stwierdzić, że ta struktura nie została nigdy wcześniej opisana w literaturze. Po zidentyfikowaniu wszystkich refleksów pochodzących od NaMg(AB)₃ udało się je zindeksować w układzie jednoskośnym w grupie przestrzennej $P2_1$ (nr 4) lub $P2_1/m$ (nr 11). Komórka elementarna jest dosyć duża ($a = 17,011 \text{ \AA}$, $b = 9,432 \text{ \AA}$, $c = 9,398 \text{ \AA}$, $\beta = 115,99^\circ$) i ma zbliżone wymiary do komórki amidoboranu dwusodowo-magnezowego. Prace nad rozwiązaniem struktury krystalicznej NaMg(AB)₃ są nadal prowadzone¹⁵¹.

Pomiary spektroskopowe

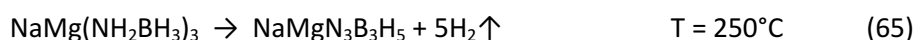
Proces syntezy i rozkładu termicznego NaMg(AB)_3 śledzono za pomocą techniki NMR¹⁵¹. Po mieleniu mieszaniny substratów zaobserwowano, że w widmach ^{11}B NMR występuje jedynie sygnał $-26,3$ ppm pochodzący od nieprzereagowanego borazanu. Dopiero po wygrzewaniu zmielonej mieszaniny reakcyjnej w 45°C sygnał przesunął się do wartości $-23,3$ ppm, czyli do zakresu charakterystycznego dla grup amidoboranowych.

Podobne zmiany obserwuje się w widmach absorpcyjnych w podczerwieni¹⁵¹. Zmielona mieszanina substratów daje widmo bardzo zbliżone do widma borazanu. Dopiero po wygrzewaniu w 45°C widmo przybiera postać charakterystyczną dla amidoboranów: pasma NH stają się wąskie i ostre, a w zakresie BH pojawiają się nowe pasma.

Pomiary spektroskopowe dostarczyły zatem kolejnych dowodów na to, że reakcja borazanu z wodorkiem sodowo-magnezowym nie zachodzi podczas mielenia, ale w czasie wygrzewania mieszaniny w 45°C .

Rozkład termiczny

Amidoboran sodowo-magnezowy ulega rozkładowi termicznemu w zupełnie inny sposób niż inne znane amidoborany¹⁵¹. Najważniejszą różnicą jest efekt cieplny reakcji rozkładu – NaMg(AB)_3 rozkłada się w procesie nieznacznie endotermicznym ($3,4$ kJ/mol H_2). Podczas rozkładu termicznego masa układu spada o $7,4\%$ w zakresie temperatur 140 – 250°C na skutek wydzielania czystego wodoru (zanieczyszczenie amoniakiem na poziomie śladowym). Odpowiada to wydzieleniu 5 cząsteczek wodoru z jednostki stechiometrycznej NaMg(AB)_3 :



Produktem rozkładu jest mieszanina związków o sumarycznym wzorze $\text{NaMgN}_3\text{B}_3\text{H}_5$. W mieszaninie znajdują się NaBH_4 , Mg_3BN_3 , NaMgH_3 , MgH_2 oraz polimeryczny produkt rozkładu charakterystyczny dla amidoboranów $(\text{BNH}_x)_n$.

Kang ze współpracownikami podjęli próbę regeneracji amidoboranu sodowo-magnezowego ze względu na endotermiczny charakter procesu rozkładu. Niestety, za pomocą gazowego wodoru pod zwiększonym ciśnieniem nie udało się zregenerować tego układu¹⁵¹.

Autorzy przeprowadzili dodatkowy eksperyment¹⁵¹. Bardzo szybko ogrzali zmieloną mieszaninę borazanu z NaMgH_3 (w stosunku molowym 3:1) do temperatury 80°C . Okazało się, że taka mieszanina w ciągu zaledwie 2 minut jest w stanie wydzielić wodór stanowiący aż 10% jej masy. Na tę ilość wodoru składa się porcja desorbowana podczas syntezy NaMg(AB)_3 oraz podczas jego późniejszego rozkładu. Reakcja rozkładu amidoboranu sodowo-magnezowego zachodzi dopiero w temperaturze powyżej 140°C .

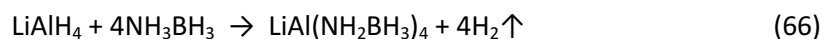
1.8.7.3. Amidoboran litowo-glinowy [skrótowo LiAl(AB)₄], wzór: LiAl(NH₂BH₃)₄

Amidoboran litowo-glinowy to układ o dużej zawartości wodoru sięgającej 13% masy. Inny dwumetaliczny układ oparty na glinie i metalu alkalicznym, NaAlH₄, jest w stanie odwracalnie desorbować i absorbować około 5,5% wodoru w stosunkowo niskiej temperaturze (125°C)⁵¹.

Pierwsze doniesienia o syntezie LiAl(AB)₄ pochodzą z 1990 roku z pracy doktorskiej Philippa Niedenzu z grupy Shore'a¹¹³. Badania zostały rozwinięte w 2010 roku przez Jasona Hoy'a w tym samym laboratorium¹⁵⁴. W latach 2009 i 2010 pojawiły się również doniesienia o udanej syntezie LiAl(AB)₄ na University of Missouri. Informacje pochodzą z wewnętrznych raportów badawczych Hawthorne'a i współpracowników^{147,148,149}.

Metody syntezy

Syntezę LiAl(AB)₄ prowadzi się z glinowodorku litu i borazanu w stosunku molowym 1:4. Niedenzu¹¹³ i Hoy¹⁵⁴ prowadzili reakcję w THF w temperaturze 0°C, a Hawthorne^{147,148,149} w 25°C:



Reakcja zachodzi z wydajnością 80% w czasie 24 godzin¹¹³. Po odciągnięciu rozpuszczalnika pod próżnią otrzymuje się kleistą substancję, która nie ulega krystalizacji. Pojawiają się jednak wątpliwości co do rzeczywistego składu otrzymanego związku. Hoy opisał swój produkt trzema możliwymi wzorami: LiAl(NH₂BH₃)₄, LiAl(NHBH₃)(NH₂BH₃)₃ lub LiAl(NHBH₃)(NH₂BH₃)₂. W swoich badaniach nie był w stanie potwierdzić żadnej z proponowanych stechiometrii¹⁵⁴.

Badania spektroskopowe

Amidoboran litowo-glinowy został scharakteryzowany z wykorzystaniem techniki ¹¹B NMR oraz ²⁷Al NMR^{113,147,148,149,154}. W widmach borowych widoczny jest charakterystyczny kwartet o przesunięciu chemicznym –22,7 ppm (J = 92 Hz). W widmie glinowym pojawia się jeden sygnał o przesunięciu chemicznym +105 ppm i szerokości połówkowej 75 Hz¹¹³.

Widma w podczerwieni zawierają pasma rozciągające N–H oraz B–H charakterystyczne dla związków amidoboranowych¹⁵⁴. W próbce zidentyfikowano również ślady rozpuszczalnika.

Rozkład termiczny

Rozkład termiczny próbek został zbadany jedynie przez grupę Hawthorne^{147,148,149}. Wydzielanie wodoru zaczyna się w temperaturze 80°C. Poniżej 190°C uwalniane jest 7% wodoru, co odpowiada 5,2 cząsteczki wodoru na każdą jednostkę stechiometryczną przy założeniu wzoru LiAl(NH₂BH₃)₄. Zanieczyszczenie amoniakiem pojawia się w temperaturze 160–170°C. Dodatek soli jonowej (tetrafluoroboran 1-butylo-3-metyloimidazolu) zwiększa wydajność rozkładu LiAl(NH₂BH₃)₄ o 25–30% w porównaniu z rozkładem w cieple stałym.

1.8.8. Amidoborany, których nie udało się otrzymać

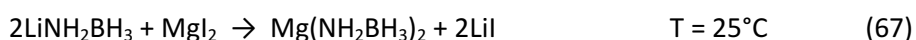
Wiele grup badawczych podjęło również nieudane próby syntezy amidoboranów innych (niż opisane wcześniej) metali. Nowe układy wybiera się do syntezy pod kątem ich teoretycznej zawartości wodoru oraz przewidywanych właściwości termicznych. Niektóre próby kończą się zupełnym niepowodzeniem, inne jednak prowadzą do uzyskania układów nie mniej interesujących niż sam poszukiwany związek amidoboranowy. Poniżej przedstawiłem najciekawsze (według mnie) nieudane próby syntezy podejmowane na przestrzeni ostatnich 20 lat.

Amidoboran magnezu [skrótowo: Mg(AB)_2], hipotetyczny wzór sumaryczny: $\text{Mg(NH}_2\text{BH}_3)_2$

Zainteresowanie amidoboranem magnezu jest duże – po pierwsze z uwagi na wysoką teoretyczną zawartość wagową wodoru (11,9%). Po drugie, rozkład termiczny Mg(AB)_2 mógłby zachodzić w niższej temperaturze niż rozkład amidoboranów cięższych metali ziem alkalicznych. Magnez jest metalem bardziej elektroujemnym niż litowce i cięższe berylownce, w związku z czym oddziaływanie Mg-N powinno generować na atomie azotu większy niedobór elektronów, a co za tym idzie, wiązania N-H powinny być bardziej spolaryzowane. Zwiększenie cząstkowego ładunku dodatniego na protonowych atomach wodoru powinno ułatwiać rekombinację z wodorkowymi atomami wodoru z grup BH_3 . Po trzecie, kation Mg^{2+} jako lekki berylowiec jest w stanie stworzyć z atomem azotu wiązanie w umiarkowanym stopniu kowalencyjne. Znane są np. azotki i amidki litowców i berylowców, czyli związki zawierające wiązanie metal-azot podobne jak w amidoboranach. Spośród nich amidek i azydek magnezu wyróżniają się bardzo dużą trwałością. Znaczna energia wiązań Mg-N w amidku magnezu daje nadzieję na powstrzymanie procesu wydzielania amoniaku podczas termicznego rozkładu amidoboranu magnezu.

Trudności w otrzymaniu amidoboranu magnezu tłumaczone są niestabilnością oczekiwanego, hipotetycznego produktu. Hui Wu ze współpracownikami otrzymała amidoboran dwusodowo-magnezowy¹⁵⁰. W jego strukturze krystalicznej kationy magnezu są tetraedrycznie otoczone grupami amidoboranowymi, tworząc cztery wiązania Mg-N . Autorzy uważają, że duży ładunek małego kationu Mg^{2+} nie mógłby być skompensowany tylko dwiema dużymi grupami amidoboranowymi, tak jak by to miało miejsce w hipotetycznym Mg(AB)_2 .

Pierwszą próbę syntezy amidoboranu magnezu podjęła DeGraffenreid w 1995 roku¹¹⁵. Przeprowadziła reakcję amidoboranu litu z jodkiem magnezu w roztworze bezwodnego THF w temperaturze pokojowej. Reakcja przebiegała zgodnie z równaniem:



Reakcja była prowadzona przez trzy dni, po czym oddzielono rozpuszczalny produkt od niezidentyfikowanego osadu.

W widmie borowym produktu DeGraffenreid występuje kwartet przy przesunięciu chemicznym $-20,15$ ppm i stałej sprzężenia $J = 89$ Hz, czyli w zakresie charakterystycznym dla amidoboranów. Nie są to jednak dowody świadczące jednoznacznie o otrzymaniu amidoboranu magnezu.

W 2005 roku Shahzad Haider w swojej pracy doktorskiej opisał wpływ domieszkowania borazanu wodorkiem magnezu¹⁵⁵. Domieszkowanie prowadził metodą suchego mielenia substratów w stosunku molowym 1:1 oraz 10:1 w atmosferze argonu. Nie zaobserwował tworzenia nowych faz krystalicznych powstających w reakcji borazanu z wodorkiem magnezu. Wpływ domieszkowania na właściwości borazanu jest niewielki, domieszkowana próbka ulega rozkładowi termicznemu podobnie jak czysty borazan – zbliżony jest zakres temperatur rozkładu i skład desorbowanych gazów.

Próby suchej mechanochemicznej syntezy amidoboranu magnezu podjęta również Hui Wu ze współpracownikami w 2008 roku¹⁴³. Po mieleniu borazanu z wodorkiem magnezu w stosunku molowym 2:1 nie zaobserwowano powstania nowej fazy krystalicznej.

Rok później Xiangdong Kang ze współpracownikami zbadali właściwości termiczne identycznego układu¹⁵⁶. Borazan w obecności wodorku magnezu rozkłada się według zupełnie innego scenariusza niż czysty borazan. Pierwszy etap rozkładu termicznego zachodzi w zakresie temperatur $60\text{--}100^\circ\text{C}$ i skutkuje spadkiem masy układu o około 8%. Wydzielany wodór jest czysty, nie zaobserwowano wydzielania się borazyny. W drugim etapie rozkładu ($105\text{--}120^\circ\text{C}$) wydzielą się kolejne 3% wodoru. Rozkład borazanu zachodzi zgodnie z równaniem:



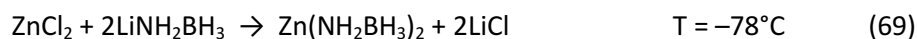
MgH_2 zachowuje się w tym układzie jak katalizator rozkładu borazanu. W produktach rozkładu termicznego zidentyfikowano nieprzereagowany wodorek magnezu. Nie ma jednak pewności, czy nie dochodzi do reakcji MgH_2 z borazaniem podczas ogrzewania mieszaniny.

Spielmann ze współpracownikami opublikował dwie prace o kompleksach amidoboranu magnezu zawierających izolowane kationy $\text{Mg}(\text{AB})^+$, gdzie kation magnezu koordynowany jest jedną grupą amidoboranową oraz dużymi ligandami organicznymi^{157,158}. Następnie autorzy badali rozkład termiczny związku podobnie jak badali rozkład amidoboranu wapnia¹⁴². Niestety w przypadku pochodnych amidoboranu magnezu nie byli w stanie wystarczająco dokładnie zanalizować procesu rozkładu oraz zidentyfikować jego produktów.

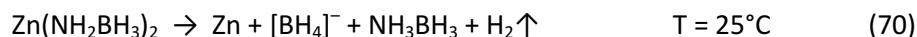
Amidoboran cynku [skrótowo: Zn(AB)_2], hipotetyczny wzór sumaryczny: $\text{Zn(NH}_2\text{BH}_3)_2$

Próby otrzymania Zn(AB)_2 wynikają z bardzo korzystnych właściwości cynku. Promień jonowy jonu cynkowego jest zbliżony do promienia jonu magnezowego, więc powinien tworzyć podobne związki jak magnez. Co więcej cynk jest metalem bardziej elektroujemnym niż magnez, więc powinien w jeszcze większym stopniu ściągać na siebie elektrony z atomu azotu w cząsteczce amidoboranu cynku, indukując większy cząstkowy ładunek dodatni na protonowych atomach wodoru w grupach amidoboranowych. Spodziewamy się zatem, że Zn(AB)_2 powinien się rozkładać w niższej temperaturze niż inne znane amidoborany. Obecność cynku może również korzystnie wpłynąć na czystość wydzielanego wodoru poprzez sekwestrację zanieczyszczeń, ponieważ cynk tworzy silne kompleksy z amoniakiem.

Pierwszą próbę syntezy amidoboranu cynku podjęła DeGraffenreid¹¹⁵. Prowadziła reakcję pomiędzy amidoboranem litu i chlorkiem cynku w roztworze THF w temperaturze -78°C . Reakcja ta przebiega zgodnie z równaniem:



Otrzymany produkt rozkłada się podczas ogrzewania do temperatury pokojowej. W temperaturze około 0°C obserwuje się wytrącanie się dużej ilości białego osadu. Następnie wydziela się wodór, a mieszanina poreakcyjna zabarwia się na czarno – barwa pochodzi od metalicznego cynku. DeGraffenreid nie była w stanie określić ścieżki rozkładu próbek Zn(AB)_2 . Zapisała jednak schematyczne (niezbilansowane) równanie przedstawiające zidentyfikowane produkty jego rozkładu:



Produkt otrzymany w temperaturze -78°C nie został jednoznacznie zidentyfikowany jako amidoboran cynku, dysponujemy jedynie poszlakami. Jedynym pomiarem wykonanym w niskiej temperaturze był borowy rezonans magnetyczny. W widmie borowym występuje kwartet przy przesunięciu chemicznym $-20,49$ ppm, czyli w zakresie charakterystycznym dla amidoboranów. Sygnał nie pochodzi od amidoboranu litu, dla którego przesunięcie chemiczne to $-22,33$ ppm¹¹⁵. Kolejną przesłanką sugerującą otrzymanie Zn(AB)_2 jest potwierdzenie obecności w produktach rozkładu chlorku litu, czyli drugiego produktu reakcji metatezy. Nie są to jednak dowody świadczące jednoznacznie o syntezie amidoboranu cynku.

W 2009 roku Spielmann ze współpracownikami chciał otrzymać kompleks amidoboranu cynku¹⁵⁹ stabilizowany przez duże ligandy organiczne w taki sam sposób, jak otrzymał układy wapniowy^{142,145} i magnezowy^{157,158}. Synteza polegała na przeprowadzeniu reakcji organicznego kompleksu cząsteczki chlorku cynku z kompleksem amidoboranowym. Próba syntezy nie powiodła się, a jedynym produktem reakcji był kompleks organiczny wodorku cynku.

Inne układy amidoboranowe

Podjęto również pojedyncze nieudane próby syntezy innych amidoboranów (Rysunek 23). Świadczy to o ogromnym zainteresowaniu związkami amidoboranowymi.

W 2008 roku Hui Wu ze współpracownikami próbowała otrzymać amidoboran tytanu (II) w reakcji borazanu z wodorkiem tytanu (II)¹⁵⁰. Mimo długotrwałego mielenia oraz wygrzewania nie zaobserwowano reakcji pomiędzy substratami. Nie stwierdzono również znaczącego wpływu wodorku tytanu na przebieg rozkładu termicznego borazanu.

W 2009 roku pojawiła się publikacja Taryna Forstera i współpracowników o syntezie kompleksu amidoboranu cyrkonu z wykorzystaniem cyrkonocenu¹⁶⁰. Praca koncepcyjnie przypomina publikacje Spielmana i współpracowników o kompleksach amidoboranu wapnia^{142,145} i magnezu^{157,158}. Autorom udało się otrzymać kompleks zawierający kationy cyrkonu koordynowane jedną grupą amidoboranową, dwiema grupami cyklopentadienylowymi oraz anionem chlorkowym. Wcześniej podobny związek zaobserwowała DeGraffenreid jako produkt reakcji ubocznej w jednym ze swoich eksperymentów¹¹⁵.

W 2012 roku Teng He ze współpracownikami opublikował pracę dotyczącą próby syntezy amidoboranu żelaza (III)¹⁶¹. Byłby to drugi (po amidoboranie itru, patrz Rozdział 3.6)¹⁶² układ amidoboranowy zawierający metal bloku d. Autorzy próbowali przeprowadzić reakcję metatezy, wykorzystując amidoboran litu i chlorek żelaza (III). Niestety nie udało im się otrzymać klasycznego związku amidoboranowego. Tworzył się jedynie kompleks żelaza koordynowanego przez trzy grupy NH_2BH_2 . Kompleks ten rozkłada się następnie do polimerycznego produktu o wzorze sumarycznym $[\text{Fe}(\text{NHBH})_3]$. W reakcji rozkładu wydzielają się trzy cząsteczki wodoru. Autorzy nie wspominają o zanieczyszczeniach wodoru.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn		Fl		Lv		
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	Nb	Lo	

Rysunek 23. Pierwiastki, dla których powiodła się synteza soli amidoboranowych (zielone) oraz amidoboranów dwumetalicznych (niebieskie). Zaznaczono również pierwiastki, dla których nie udało się otrzymać soli amidoboranowej (czerwone).

1.8.9. Amoniakaty amidoboranów: wapnia, magnezu, litu i glinu

Otrzymano szereg kompleksów amoniaku z amidoboranami metali. Addukty powstają w momencie wystawienia amidoboranu na działanie gazowego amoniaku. Co ciekawe, nie zaobserwowała tego zjawiska grupa Shore'a, gdzie rutynowo syntezowano amidoborany metali alkalicznych, wykorzystując ciekły amoniak jako rozpuszczalnik^{113,114,115}.

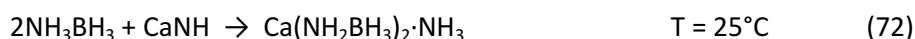
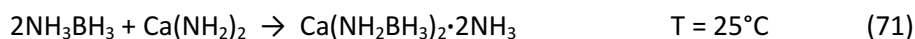
Amoniakaty amidoboranów nie mogą być bezpośrednio zastosowane do zasilania wodorem ogniw paliwowych, ponieważ wydzielają amoniak w czasie rozkładu termicznego. Jest to jednak nowa rodzina pochodnych amidoboranów i nie mogło zabraknąć jej opisu w niniejszej pracy.

Monoamoniak amidoboranu wapnia [skrótowo: $\text{Ca}(\text{AB})_2 \cdot \text{NH}_3$], wzór: $\text{Ca}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_2 \cdot \text{NH}_3$

Dwuamoniak amidoboranu wapnia [skrótowo: $\text{Ca}(\text{AB})_2 \cdot 2\text{NH}_3$], wzór: $\text{Ca}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_2 \cdot 2\text{NH}_3$

Chronologicznie pierwszym układem amidoboranowym zawierającym amoniak wbudowany w strukturę krystaliczną był dwuamoniak amidoboranu wapnia otrzymany w 2009 roku przez Yong Chua i współpracowników¹⁶³. Pierwotnym celem eksperymentu była synteza amidoboranu wapnia nową, wygodniejszą metodą¹²⁸. W 2012 roku ta sama grupa otrzymała monoamoniak amidoboranu wapnia różniący się od dwuamoniaku strukturą krystaliczną¹⁶⁴.

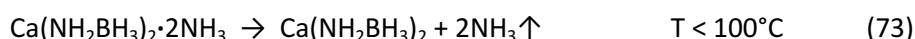
Synteza dwuamoniaku $\text{Ca}(\text{AB})_2$ polega na mieleniu borazanu z amidkiem wapnia w stosunku molowym 2:1¹⁶³. Monoamoniak otrzymuje się z borazanu oraz imidku wapnia¹⁶⁴.



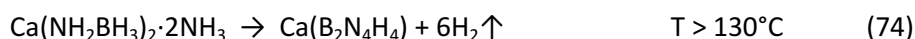
Są to reakcje analogiczne do syntezy NaAB z amidku sodu i borazanu¹²⁸. W przypadku układu wapniowego NH_3 nie opuszcza środowiska reakcji, ale wbudowuje się w strukturę krystaliczną produktu. Cząsteczki amoniaku tworzą wiązania dwuwodorowe z amidoboranowymi grupami BH_3 .

W widmach absorpcyjnych w podczerwieni znajdują się pasma rozciągające NH i BH (charakterystyczne dla grup amidoboranowych) oraz daleko położone pasma pochodzące od słabo związanych cząsteczek amoniaku. W widmach ^{11}B NMR w ciele stałym widoczne są szerokie pasma przy przesunięciu chemicznym ok. -22 ppm charakterystycznym dla amidoboranów metali.

Amoniakaty $\text{Ca}(\text{AB})_2$ ulegają rozkładowi termicznemu z wydzielaniem amoniaku i wodoru^{163,164,165}. Amoniak wydzielą się jako pierwszy w reakcji endotermicznej w zakresie temperatur $40\text{--}100^\circ\text{C}$. Możliwy jest rozkład amoniaków $\text{Ca}(\text{AB})_2$ do amidoboranu wapnia:



W wysokich temperaturach (powyżej 130°C) w zamkniętym układzie pomiarowym możliwa jest desorpcja wodoru bez wydzielania amoniaku. Powstaje wówczas amorficzny produkt zawierający w strukturze krystalicznej atomy azotu pozostałe po odwodornieniu amoniaku:



Monoamoniak amidoboranu magnezu [skrót: $\text{Mg(AB)}_2\cdot\text{NH}_3$], wzór: $\text{Mg(NH}_2\text{BH}_3)_2\cdot\text{NH}_3$

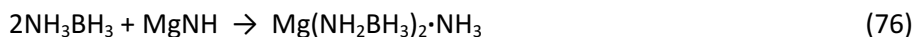
Dwuamoniak amidoboranu magnezu [skrót: $\text{Mg(AB)}_2\cdot 2\text{NH}_3$], wzór: $\text{Mg(NH}_2\text{BH}_3)_2\cdot 2\text{NH}_3$

W 2010 roku Yong Chua ze współpracownikami przedstawił pracę o syntezie amoniaku amidoboranu magnezu¹⁶⁶. Była to pierwsza udana synteza układu zawierającego jednostkę stechiometryczną Mg(AB)_2 (prace o dwumetalicznych amidoborach magnezu pojawiły się dopiero w 2011 roku^{150,151}). Rok później ukazała się praca Junhonga Luo i współpracowników dotycząca syntezy dwuamoniaku Mg(AB)_2 ¹⁶⁷.

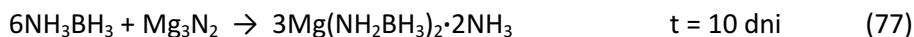
Amoniak Mg(AB)_2 można otrzymać dwiema metodami¹⁶⁶. Pierwsza z nich obejmuje mielenie amidku magnezu z borazanem w stosunku molowym 1:2.



W wyniku mielenia powstaje ciekły dwuamoniak, który następnie uwalnia cząsteczkę NH_3 , dając krystaliczne ciało stałe, czyli monoamoniak Mg(AB)_2 . Druga metoda syntezy polega na zmieleniu imidku magnezu z borazanem i prowadzi bezpośrednio do monoamoniaku¹⁶⁶:



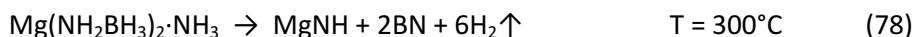
Dwuamoniak można również otrzymać, mieląc mieszaninę borazanu i azotku magnezu w stosunku molowym 6:1 przez godzinę w atmosferze argonu¹⁶⁷.



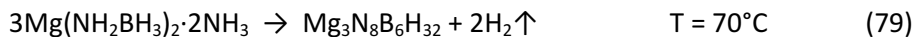
Po około 10 dniach od mielenia mieszanina stałych substratów zmienia się w kleistą substancję – dwuamoniak amidoboranu magnezu.

Widma absorpcyjne w IR amoniaków Mg(AB)_2 zawierają pasma rozciągające NH i BH . W widmie IR dwuamoniaku jest również jedno dalekie pasmo NH (3350 cm^{-1}), pochodzące od słabo związanego amoniaku¹⁶⁷. W widmach ^{11}B NMR występują sygnały charakterystyczne dla amidoboranów: $-21,0 \text{ ppm}$ w monoamoniaku¹⁶⁶ i $-22,3 \text{ ppm}$ w dwuamoniaku¹⁶⁷.

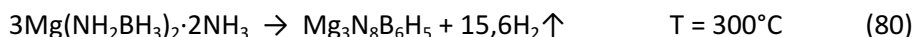
Monoamoniak Mg(AB)_2 ulega rozkładowi termicznemu z wydzielaniem wodoru śladowo zanieczyszczonego amoniakiem. Co ciekawe, dość silne wiązanie Mg-N pozostaje nierozzerwane. W wyniku rozkładu termicznego odtwarza się amidek magnezu¹⁶⁶:



Świeżo zmielona mieszanina borazanu i azotku magnezu ma zdecydowanie inne właściwości termiczne niż czysty borazan. Wodór wydzielą się w temperaturze około 62°C w reakcji egzotermicznej. Nie obserwuje się wydzielania amoniaku ani innych zanieczyszczeń wodoru. Próbką dwuamoniaku Mg(AB)_2 po 10 dniach dojrzewania ma podobną charakterystykę. W temperaturze 70°C wydzielą się 1,5% wodoru (0,67 cząsteczki H_2 na jednostkę stechiometryczną):

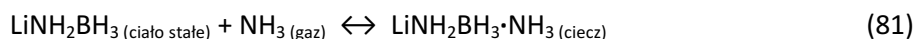


Do temperatury 300°C próbka traci 11% masy (5,2 cząsteczki H_2 na jednostkę stechiometryczną):



Amoniakat amidoboranu litu [skrótowo: LiAB·NH₃], wzór: LiNH₂BH₃·NH₃

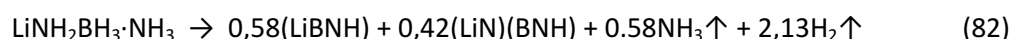
Guanglin Xia i współpracownicy odkryli w 2010 roku, że amidoboran litu wystawiony na działanie bezwodnego gazowego amoniaku pod ciśnieniem 1 bara przez pół godziny absorbuje go w stosunku molowym 1:1, tworząc ciekły kompleks¹⁶⁸. Proces ten jest odwracalny – po umieszczeniu próbki w atmosferze obojętnej cały pochłonięty wcześniej amoniak ulega desorpcji:



Monoamoniakat LiAB jest gęstą, lepłą cieczą i nie ulega krystalizacji w temperaturze pokojowej. Zamarza w temperaturze –20°C, tworząc bezbarwne ciało stałe.

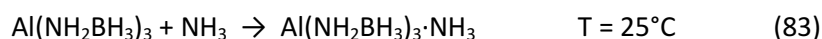
W porównaniu z LiAB w widmie absorpcyjnym IR LiAB·NH₃ pojawia się nowe daleko położone pasmo NH (3376 cm⁻¹)¹⁶⁸. Pochodzi ono od kompleksu [LiNH₃]⁺ powstałego w wyniku wytworzenia wiązania koordynacyjnego pomiędzy cząsteczką amoniaku i kationem litowym.

LiAB·NH₃ wydziela amoniak w temperaturze pokojowej, a wodór ulega desorpcji w temperaturze powyżej 40°C. Szybkie ogrzanie LiAB·NH₃ do wyższych temperatur skutkuje dynamicznym wydzielaniem gazów i wytworzeniem amorficznego stałego produktu. Przy szybkim rozkładzie wydzielone zostaje około 58% amoniaku. Reszta amoniakalnego azotu pozostaje wbudowana w sieć krystaliczną produktu, koordynując kation litowy:



Amoniakat amidoboranu glinu [skrótowo: Al(AB)₃·NH₃] wzór: Al(NH₂BH₃)₃·NH₃

Pojawiło się również doniesienie o syntezie amoniakatu amidoboranu glinu^{147,148,149}. Informacje pochodzą z tych samych raportów badawczych Hawthorne'a i współpracowników, w których jest mowa o amidoboranie glinu. Amoniakat amidoboranu glinu otrzymuje się w reakcji Al(AB)₃ z amoniakiem rozpuszczonym w THF:



Otrzymany związek jest białym, krystalicznym ciałem stałym. Autorzy nie podają żadnych dodatkowych szczegółów dotyczących prowadzenia syntezy oraz oczyszczania produktu.

Hawthorne i współpracownicy przedstawili wykresy dyfrakcji rentgenowskiej, jednak nie wspomnieli o rozwiązaniu struktury krystalicznej¹⁴⁹. Brak również wyników badań spektroskopowych, choć autorzy piszą, że badali czystość otrzymanego amoniakatu techniką spektroskopii w podczerwieni oraz techniką ¹¹B NMR w ciele stałym.

Amoniakat amidoboranu glinu rozkłada się egzotermicznie z wydzielaniem wodoru i amoniaku. Już w temperaturze około 60°C zaczyna się wydzielać amoniak, a w około 80°C zaczyna się wydzielać wodór. Wydzielanie amoniaku odbywa się równolegle z wydzielaniem wodoru w całym zakresie temperatur rozkładu. Zanieczyszczenie wodoru amoniakiem jest duże i uniemożliwia wykorzystanie układu do zasilania ogniw paliwowych.

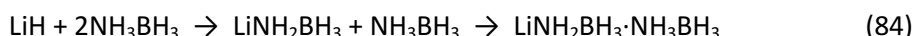
1.9. Amidoborane analogi DADB

W 2011 roku Ian Evans w swojej rozprawie doktorskiej¹⁶⁹ opisał syntezę i właściwości litowej soli $[\text{LiNH}_3]^+[\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3]^-$. Jest to struktura typu *umpoulung* (niem. *przeciwbigunowy*) w stosunku do formy DADB.

Istnienie związku o takiej budowie cząsteczkowej sugerowałem w publikacji z 2009 roku. Pisałem wówczas o przegrupowaniu międzycząsteczkowym amidoboranu sodu prowadzącym do powstania nietrwałej soli $[\text{NaNH}_3]^+[\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3]^-$, która rozkłada się z wydzielaniem amoniaku do formy o wzorze $\text{Na}^+[\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3]^-$. Prace Evansa potwierdziły moją hipotezę z 2009 roku¹²⁷.

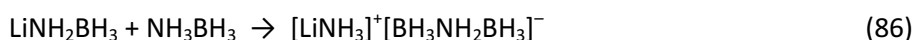
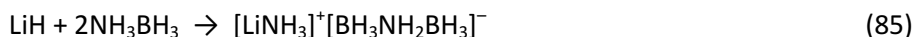
Sól o strukturze $[\text{LiNH}_3]^+[\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3]^-$ powstaje w reakcji wodorku litu z nadmiarem borazanu. Reakcja opisana przez Evansa biegnie dwuetapowo: pierwszy powolny etap to tworzenie amidoboranu litu, drugi etap to reakcja LiAB z drugą cząsteczką borazanu.

Co ciekawe, reakcję wodorku litu z nadmiarem borazanu opisała wcześniej Hui Wu ze współpracownikami¹⁴³, otrzymując związek o stechiometrii $\text{Li}(\text{NH}_2\text{BH}_3)(\text{NH}_3\text{BH}_3)$:

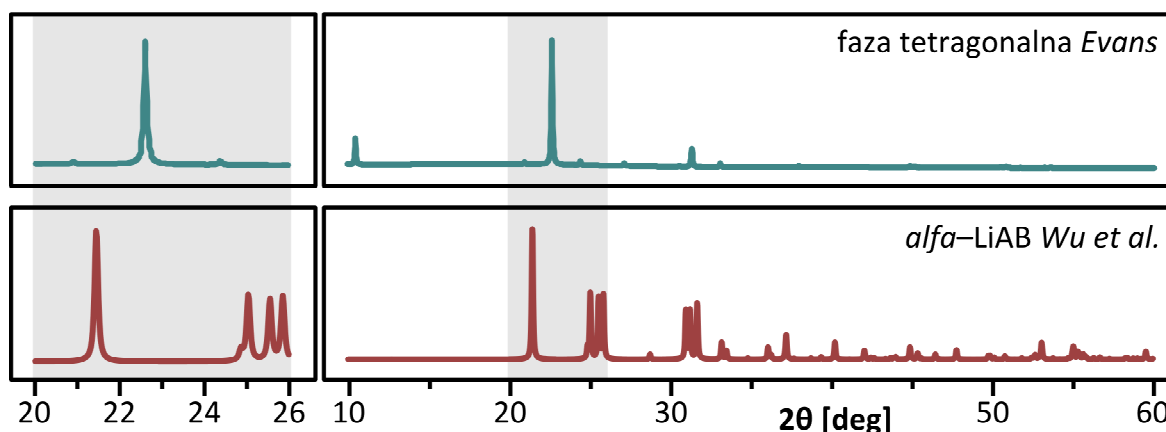


Analizując obraz dyfrakcyjny produktu, znalazła refleksy pochodzące od fazy *alfa*-LiAB oraz dużą ilość nowych refleksów reprezentujących nieznaną fazę krystaliczną adduktu $\text{Li}(\text{NH}_2\text{BH}_3)(\text{NH}_3\text{BH}_3)$.

Evans zauważył jednak, że grupa Wu¹⁴³ nie wzięła pod uwagę wszystkich zmiennych. Przeprowadził raz jeszcze analizę rentgenowską i stwierdził, że zestaw refleksów, które Wu¹⁴³ wzięła za fazę $\text{LiNH}_2\text{BH}_3 \cdot \text{NH}_3\text{BH}_3$, reprezentuje mieszaninę dwóch faz. Evans przeprowadził udaną syntezę nowej fazy dwiema metodami, co potwierdza słuszność jego obserwacji:



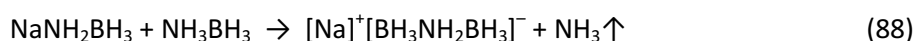
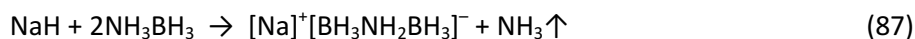
Produkty otrzymywane w obu tych reakcjach to białe krystaliczne proszki o identycznych właściwościach chemicznych.



Rysunek 24. Porównanie dyfraktogramu soli Evansa $[\text{LiNH}_3]^+[\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3]^-$ z dyfraktogramem LiAB wygenerowanym ze struktury Wu¹⁴³. Zakres 20–26° powiększono w sekcji po lewej stronie.

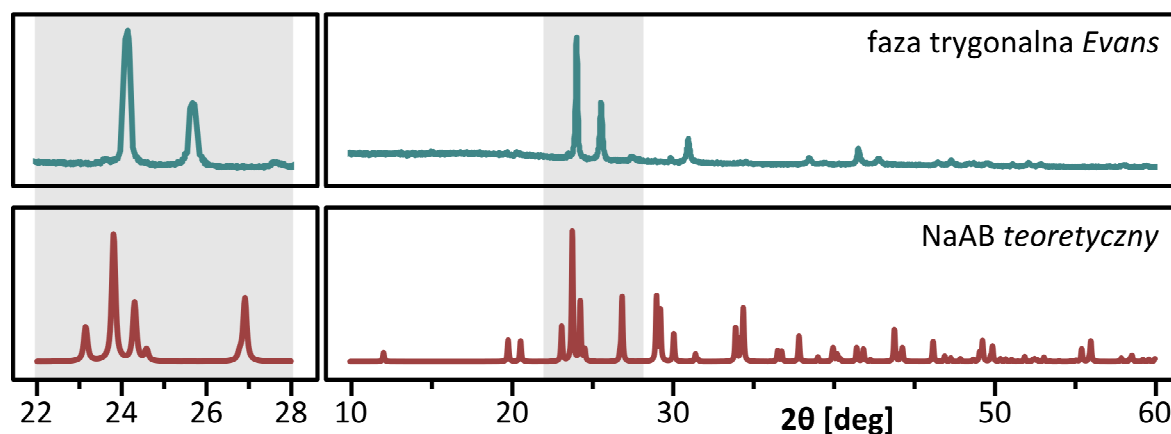
Próbki $[\text{LiNH}_3]^+[\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3]^-$ otrzymane różnymi metodami dają identyczny obraz dyfrakcyjny (Rysunek 24). Evans przeprowadził udaną indeksację refleksów dyfrakcyjnych i otrzymał jedno rozwiązanie – fazę tetragonalną $P4_2mc$ (nr 105) o parametrach komórki elementarnej $a = 4,03 \text{ \AA}$; $c = 17,01 \text{ \AA}$. Niestety podjęte przez Evansa próby otrzymania monokryształu związku $[\text{LiNH}_3]^+[\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3]^-$ nie powiodły się, a z danych proszkowych nie udało mu się rozwiązać struktury krystalicznej nowego związku.

W swojej rozprawie doktorskiej Evans opisał również syntezę i właściwości soli sodowej o wzorze $[\text{Na}]^+[\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3]^-$ otrzymanej w postaci czystej jako proszek¹⁶⁹. Evans zastosował identyczną metodę syntezy jak w przypadku $[\text{LiNH}_3]^+[\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3]^-$. Synteza soli sodowej obejmuje etap tworzenia soli jonowej o wzorze $[\text{NaNH}_3]^+[\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3]^-$, która następnie rozkłada się, wydzielając jedną cząsteczkę amoniaku. Evans otrzymał ten związek w dwóch niezależnych reakcjach chemicznych:



Produkty otrzymane w obu reakcjach mają identyczne właściwości chemiczne i termiczne oraz dają identyczne obrazy w proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej (Rysunek 25). Evans przeprowadził indeksację refleksów dyfrakcyjnych i otrzymał jedno rozwiązanie – fazę trygonalną $P31c$ (nr 159) o parametrach komórki elementarnej $a = 4,34 \text{ \AA}$; $c = 17,86 \text{ \AA}$. Nie udało mu się jednak rozwiązać struktury krystalicznej na podstawie pomiarów proszkowych, a wszystkie próby wyhodowania monokryształu zakończyły się niepowodzeniem.

Evans nie przeprowadził pomiarów kalorymetrycznych w czasie procesu syntezy i podczas późniejszego rozkładu termicznego otrzymanych przez siebie związków. Zidentyfikował gazowe produkty ich rozkładu oraz wyznaczył temperatury charakterystyczne obserwowanych procesów.



Rysunek 25. Porównanie dyfraktogramu soli Evansa $[\text{Na}]^+[\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3]^-$ z dyfraktogramem NaAB wygenerowanym z modelu struktury. Zakres $22\text{--}28^\circ$ powiększono w sekcji po lewej stronie.

1.10. Aminohalogenoborany – kwaśne pochodne borazanu

Borazan jest amfoterycznym związkiem chemicznym, ponieważ zawiera kwaśne protonowe atomy wodoru (w grupach NH_3) oraz zasadowe wodorkowe atomy wodoru (w grupach BH_3). W związku z tym borazan może reagować zarówno z zasadami, jak również z kwasami. Reakcje z zasadowymi wodorkami metali (synteza amidoboranów) opisałem w poprzednich rozdziałach. Możliwa jest również reakcja borazanu z kwasami, na przykład z halogenowodorami. W temperaturze pokojowej tworzą się wówczas aminohalogenoborany. Bezwodny gazowy halogenowodór przepuszcza się przez eterowy roztwór borazanu^{113,115}.



Po odparowaniu rozpuszczalnika otrzymuje się bezbarwne, krystaliczne ciała stałe. Wydajność reakcji syntezy aminochloroboranu (wzór: $\text{NH}_3\text{BH}_2\text{Cl}$; skrótowo: ABCl) wynosi 97%, a wydajność syntezy aminobromoboranu (wzór: $\text{NH}_3\text{BH}_2\text{Br}$; skrótowo: ABBr) – 92%. W reakcji uwalnia się wodór powstający w wyniku rekombinacji protonu z cząsteczki HX z anionem wodorkowym z grupy BH_3 borazanu. Aminohalogenoborany są bardziej kwaśnymi pochodnymi borazanu, a amidoborany są jego bardziej zasadowymi pochodnymi.

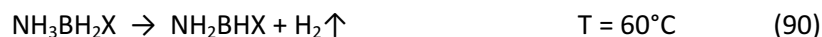
Pierwsze doniesienie o ABCl pochodzi z 1926 roku¹⁷⁰. Alfred Stock i współpracownicy badali wówczas reaktywność DADB i jego zachowanie w obecności chlorowodoru w temperaturze -60°C . Zaobserwowali gwałtowne wydzielanie wodoru i powstanie nowej substancji. W tamtych czasach identyfikacja otrzymanego ABCl okazała się niemożliwa.

Aminohalogenoborany zostały dokładnie opisane przez Niedenzu¹¹³ i DeGraffenreid¹¹⁵ na początku lat 90. XX wieku. Okazało się, że ABCl i ABBr są znakomitymi prekursorami do otrzymywania azotku boru¹⁷¹, bardzo twardego i odpornego materiału^{172,173}.

Nie jest znana struktura krystaliczna żadnego z aminohalogenoboranów. Niedenzu¹¹³ i DeGraffenreid¹¹⁵ wspominają, że identyfikowali produkty rozkładu aminohalogenoboranów za pomocą technik rentgenowskich, jednak nie podają żadnych informacji strukturalnych ani nie prezentują obrazów dyfrakcyjnych.

W widmach ^{11}B NMR aminohalogenoboranów pojawiają się charakterystyczne tryplety przy przesunięciu chemicznym -8 ppm, a w widmach ^1H NMR kwartety przy $+2,5$ ppm. Widma absorpcyjne IR tych związków przypominają w dużym stopniu widma amidoboranów.

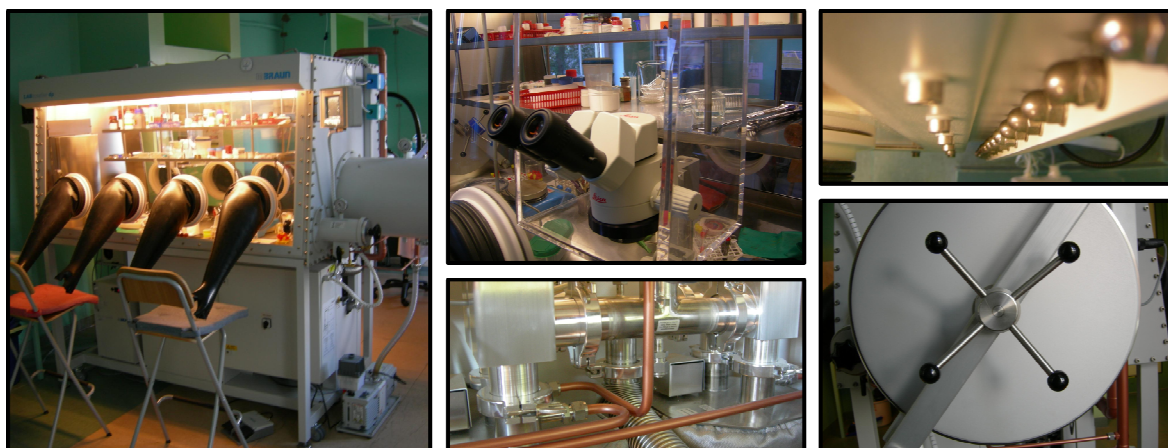
Aminohalogenoborany są stabilne w temperaturze pokojowej. Rozkład termiczny rozpoczyna się w temperaturze ok. 60°C . W pierwszym etapie rozkładu wydziela się czysty wodór. Zanieczyszczenie halogenowodorami pojawia się dopiero powyżej 100°C (drugi etap rozkładu).



Drugi etap rozkładu trwa aż do całkowitego wydzielenia H_2 i HCl oraz powstania azotku boru.

2. METODOLOGIA POMIARÓW

2.1. Komora rękawicowa wypełniona gazem obojętnym



komora rękawicowa	Labmaster DP MBRAUN
rok produkcji	2006
poziom O ₂ i H ₂ O	poniżej 1 ppm
gaz obojętny	argon 5,0

Większość odczynników chemicznych, których używałem, jest higroskopijna lub wrażliwa na kontakt z tlenem i wilgocią atmosferyczną. Równie czułe na tlen i wodę są otrzymane przeze mnie próbki amidoboranów metali. W związku z tym przechowywałem je w atmosferze gazu obojętnego (argon) wewnątrz komory rękawicowej (ang. *glovebox*) w celu uniknięcia ich rozkładu lub zanieczyszczenia, zabezpieczając je przed ewentualnym kontaktem z powietrzem. Wszystkie czynności laboratoryjne związane z przygotowaniem próbek prowadziłem wewnątrz komory rękawicowej lub w szczelnie zamkniętych naczyniach wypełnionych argonem.

Korzystałem z komory rękawicowej Labmaster DP MBRAUN wypełnionej argonem o czystości nominalnej 99,999%. Argon był dodatkowo filtrowany z zanieczyszczeń stałych i oczyszczany z tlenu i wilgoci za pomocą urządzeń zainstalowanych w komorze rękawicowej. Zawartość tlenu i wilgoci w atmosferze wypełniającej komorę rękawicową była stale monitorowana za pomocą czujników elektronicznych. Poziom tlenu i wilgoci był utrzymywany na poziomie nieprzekraczającym średnio 1 ppm. Dodatkowo wszystkie próbki i odczynniki chemiczne były przechowywane w szczelnie zamkniętych pojemnikach, aby zabezpieczyć je przed przypadkowym zanieczyszczeniem w razie awarii komory rękawicowej¹⁷⁴.

2.2. Odczynniki chemiczne



Wszystkie odczynniki chemiczne stosowane podczas badań ze względów bezpieczeństwa znajdowały się w komorze rękawicowej wypełnionej argonem i nie miały jakiegokolwiek styczności z powietrzem atmosferycznym.

Borazan, NH_3BH_3 , numer CAS: 13774–81–7

parametry: czystość 98%, proszek, 100 g

dostawca: Aviaabor (Dzierżyńsk, Federacja Rosyjska)

Wodorek sodu, NaH , numer CAS: 7646–69–7

parametry: czystość 95%, proszek, 50 g

dostawca: Sigma-Aldrich (St. Louis, USA)

Wodorek litu, LiH , numer CAS: 7580–67–8

parametry: czystość 95%, proszek, 100 g, 30 mesh

dostawca: Sigma-Aldrich (St. Louis, USA)

Itr metaliczny, Y , numer CAS: 7440–64–4

parametry: opitki metalu, 10 g

dostawca: Sigma-Aldrich (St. Louis, USA)

Chlorek itru, YCl_3 , numer CAS: 10361–92–9

parametry: czystość 99,9%, proszek, 10 g

dostawca: Sigma-Aldrich (St. Louis, USA)

Fluorek itru, YF_3 , numer CAS: 13709–49–4

parametry: czystość 99,9%, proszek, 10 g

dostawca: Sigma-Aldrich (St. Louis, USA)

Sód metaliczny, Na, numer CAS: 7440–23–5

parametry: czystość 99,8%, sztabka, 1 kg

dostawca: Alfa-Aesar (Ward Hill, USA)

Rozpuszczalniki organiczne były przechowywane wewnątrz komory rękawicowej w atmosferze gazu obojętnego (argon). Przed użyciem rozpuszczalniki były osuszane poprzez kontakt z metalicznym sodem lub destylację nad glinowodorku sodu lub borowodorku itru¹⁷⁵.

Tetrahydrofuran (THF), $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, numer CAS: 109–99–9

parametry: czystość 99%, ciecz, butelka 100 ml

dostawca: Sigma-Aldrich (St. Louis, USA)

Tetrahydrofuran- d_8 (TDF), $\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$, numer CAS: 1693–74–9

parametry: deuterowany w stopniu 99,5%, ciecz, ampułki 1 ml

dostawca: Sigma-Aldrich (St. Louis, USA)

Gazy techniczne były wykorzystywane bez dodatkowego oczyszczania ani osuszania. Stosowałem reduktory ciśnienia firmy BOC.

Argon, Ar, numer CAS: 7440–37–1

parametry: czystość 5,0 oraz 6,0; butla 50 l, 200 bar

dostawca: Air Products (Warszawa) i Messer (Chorzów)

Wodór, H_2 , numer CAS: 1333–74–0

parametry: czystość 5,0; butla 50 l, 150 bar

dostawca: BOC Gazy (Warszawa, Polska)

Hel, He, numer CAS: 7440–59–7

parametry: czystość 5,0; butla 50 l, 200 bar

dostawca: Messer (Chorzów)

2.3. Synteza mechanochemiczna



młyn dyskowy	Testchem-S
rok produkcji	2003
parametry	szybkość obrotów: 1400 Hz, ciężar dysku mielącego 1280 g
materiał	misa 1. – węgiel wolframu, twardość w skali Mohsa: 8,5–9,0 misa 2. – stal kwasoodporna

Synteza mechanochemiczna stanowi alternatywę dla tradycyjnej syntezy chemicznej prowadzonej w roztworach¹⁷⁶. Jej ogromną zaletą jest brak konieczności stosowania rozpuszczalników na wszystkich etapach syntezy. Stosowanie rozpuszczalników bywa kłopotliwe ze względu na konieczność ich późniejszego odparowania. Szczególnie niekorzystna jest sytuacja, w której temperatura wrzenia rozpuszczalnika jest wyższa niż temperatura rozkładu syntezowanego związku. Często są również przypadki, w których cząsteczki rozpuszczalnika wbudowują się w strukturę krystaliczną otrzymanego produktu, okładując się lub tworząc trwałe kompleksy z syntezowanym produktem. Takie sytuacje są częste w chemii amidoboranów metali¹²⁴.

W przypadku syntezy mechanochemicznej reakcja syntezy przebiega pomiędzy ciałami stałymi. Podczas mielenia na próbkę działa punktowo zwiększone ciśnienie wywołane uderzaniem dysku o ziarna substratów oraz o ściany naczynia. Na granicy ziaren temperatura może punktowo osiągnąć nawet do kilkuset stopni Celsjusza. Ziarna substratów trą o siebie wzajemnie się krusząc, zwiększając powierzchnię wzajemnego styku i odsłaniając stopniowo coraz to nową powierzchnię kryształu. Produktem mielenia jest substancja proszkowa odpowiednia do dalszych badań.

Misę do mielenia wypełniałem mieszaniną substratów wewnątrz komory rękawicowej i szczelnie zamykałem. Dzięki temu reakcje (mimo, że poza komorą) były prowadzone w atmosferze gazu obojętnego. Po zakończeniu syntezy misa była otwierana dopiero po ponownym przeniesieniu do komory rękawicowej.

2.4. Spektroskopia w podczerwieni w ciele stałym (FTIR)



spektrometr FTIR	Vertex 80v, Bruker
rok produkcji	2007
parametry pracy	ciśnienie podczas pomiaru: 3 mbar
KBr	czystość spektralna (Sigma-Aldrich)
pastylkarka i prasa	Specac

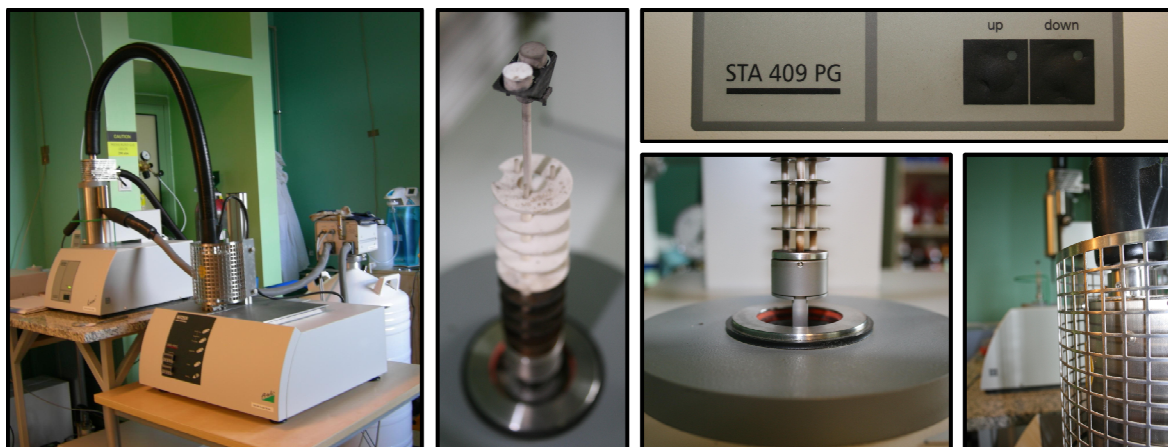
Promieniowanie IR ma częstotliwość zbliżoną do częstotliwości drgań wiązań cząsteczkowych. Poszczególne oscylatory absorbują promieniowanie podczerwone o charakterystycznych energiach, wycinając je z wiązki padającej na próbkę. W ten sposób powstają pasma obserwowane w widmach IR, które pozwalają na identyfikację poszczególnych drgań, a co za tym idzie, dają informacje o strukturze badanych próbek. Spektroskopia IR pozwala więc na łatwą i szybką identyfikację próbki na podstawie położenia pasm absorpcyjnych. Każdy związek chemiczny daje bowiem charakterystyczne widmo IR.

Podczas prowadzenia badań wykorzystywałem metodę FTIR (ang. *Fourier Transformed IR*) do określania czystości produktów syntezy. Zarejestrowane widma porównywałem z widmami wcześniej otrzymanych próbek, których czystość potwierdziłem innymi metodami (np. XRD, CEA).

Badając rozkład termiczny amidoboranów metali, ogrzewałem próbki do określonych temperatur (40°C, 50°C, 60°C, 70°C, 110°C, 200°C, 250°C, 300°C) w atmosferze gazu obojętnego, a następnie chłodziłem do temperatury pokojowej i formowałem pastylkę. Następnie rejestrowałem ich widma w temperaturze pokojowej.

Badane próbki (około 1 mg) ucierałem w moździerz agatowy ze spektralnie czystym bromkiem potasu (około 230 mg) w komorze rękawicowej. Następnie formowałem pastylkę w prasie laboratoryjnej poza komorą rękawicową, przez co próbka była w umiarkowanym stopniu (ze względu na konstrukcję pastylkarki) narażona na kontakt z tlenem i wilgocią atmosferyczną przez około dwie minuty. Pomiar FTIR odbywał się w komorze próżniowej w spektrometrze IR.

2.5. Termograwimetria, kalorymetria, skład gazu wydzielonego (TGA/DSC/MS/FTIR)



termograwimetr	STA 409 PG Luxx, Netzsch
spektrometr mas	QMS 403 C Aëolos, Pfeiffer-Vacuum
spektrometr IR	Vertex 80v, Bruker
rok produkcji	2007
parametry pracy	zakres temperatur od -50°C do 550°C
gaz techniczny	argon 6,0

Pomiary termograwimetryczne polegają na rejestrowaniu zmian masy badanej próbki w miarę jej ogrzewania. Możliwe jest wówczas dokładne określenie temperatury rozkładu termicznego badanego związku. Dodatkowo zastosowanie zintegrowanego kalorymetru różnicowego pozwala na pomiar ciepła wymienionego przez próbkę z otoczeniem. Dzięki temu można określić, czy rozkład termiczny zachodzi z wydzielaniem czy pobraniem ciepła. Zastosowanie kalorymetru pozwala również na wyznaczenie temperatury przejść fazowych, jakim ulega badana próbka.

Termograwimetr (TGA) zbudowany jest z bardzo dokładnej wagi analitycznej oraz ruchomego pieca rurowego pozwalającego na precyzyjną kontrolę temperatury. Waga w postaci długiego ramienia zakończonego uchwytem dla próbek znajduje się wewnątrz pieca w strumieniu gazu obojętnego (argonu). Próbkę zamkniętą w tygielku z Al_2O_3 umieszcza się w uchwycie na szczycie wagi i zamyka piec. Po wypompowaniu powietrza atmosferycznego (za pomocą pompy próżniowej) do układu wprowadzany jest argon. Pomiary termograwimetryczne prowadzi się w wybranym zakresie temperatur, obserwując ubytek masy w funkcji temperatury. Temperatura jest mierzona za pomocą termopary umieszczonej w uchwycie dla próbek.

Układ pomiarowy wyposażony jest w kalorymetr różnicowy (DSC) zintegrowany z wagą termograwimetryczną. W uchwycie dla próbek znajdują się dwa identyczne stanowiska: jedno na tygielku z próbką, a drugie na pustym tygielku referencyjnym. Mierząc ciepło wymienione przez każdy

z tygielków z otoczeniem, można obliczyć efekt cieplny pochodzący jedynie od badanej próbki (z pominięciem efektów cieplnych pochodzących od samego tygielka). Pomiary kalorymetryczne prowadzone jednocześnie z termograwimerycznymi pozwalają na wyznaczenie ciepła obserwowanych przemian fizykochemicznych. Zintegrowanie metod TGA i DSC pozwala przeprowadzić kompleksową analizę właściwości badanych próbek.

Rozkładowi termicznemu związków chemicznych towarzyszy zwykle wydzielanie prostych substancji gazowych. Ich identyfikacja jest możliwa dzięki sprzężeniu termograwimetru ze spektrometrem masowym QMS oraz spektrofotometrem FTIR. Piec TGA/DSC jest połączony ze spektrometrami za pomocą specjalnych kapilar. Opóźnienie sygnału rejestrowanego przez spektrometry względem sygnału TGA/DSC nie przekracza 5 sekund. Badanie gazowych produktów rozkładu dostarcza dodatkowych informacji o procesie rozkładu badanego związku.

Pomiary TGA/DSC/MS/FTIR prowadzi się, stosując różne programy temperaturowe. Szybkie ogrzewanie próbek oddala badany układ od stanu równowagi termodynamicznej. Procesy fizykochemiczne obserwuje się w temperaturze nierównowagowej. Poprzez zmniejszanie szybkości ogrzewania można zbliżyć się do stanu równowagi.

Rutynowo stosuje się prędkość ogrzewania rzędu 10°C/min, 1°C/min lub 0,1°C/min w zależności od prowadzonych eksperymentów. Zmiany masy próbki obserwuje się z rozdzielczością 2 µg w całym zakresie temperatur. Maksymalna dopuszczalna masa próbki to około 18 mg.

Układ TGA/DSC jest dodatkowo wyposażony w układ chłodzenia ciekłym azotem. Dzięki temu możliwe jest prowadzenie pomiarów w temperaturach poniżej 25°C oraz precyzyjne prowadzenie pomiarów izotermicznych. Chłodzenie ciekłym azotem pozwala również na prowadzenie precyzyjnych pomiarów nie tylko podczas ogrzewania, ale również w funkcji obniżania temperatury. Umożliwia to ocenę odwracalności obserwowanych procesów fizykochemicznych.

Jako nośniki próbek stosowałem tygielki (o masie 160 mg) wykonane z Al₂O₃. W celu oczyszczenia powierzchni tygielków przed każdym pomiarem myłem je wodą, a następnie wyprażałem w palniku gazowym. Masa moich próbek wahała się od 5 mg do 12 mg. Rutynowo prowadziłem pomiary w zakresie od 0°C do 250°C. Przed pomiarami stabilizowałem przyrząd w temperaturze –10°C przez 40 minut w celu uzyskania stabilnego sygnału TGA/DSC już w początkowym zakresie temperaturowym. Pomiary prowadziłem, stosując przepływ argonu na poziomie 70 ml na minutę.

2.6. Spektroskopia impedancyjna w ciele stałym (EIS)



Analizator FRA	Frequency Response Analyser Solartron 1260
rok produkcji	1992
zakres pomiarowy	częstotliwość: 32 MHz – 0,1 Hz
termostat	MLW MK70, temperatura pracy: od –15°C do +110°C

Spektroskopia impedancyjna, EIS (ang. *Electric Impedance Spectroscopy*) jest rutynowo stosowaną techniką badania elektrycznych właściwości ciał stałych. Spektroskopia EIS w ciele stałym może być wykorzystana do opisu oddziaływania materii ze zmiennym polem elektrycznym wynikającym z ruchu trwałych lub indukowanych dipoli elektrycznych oraz nośników ładunku. Czas relaksacji dipoli w zmiennym polu elektrycznym zależy od temperatury i lokalnej lepkości ośrodka wynikającej z chemicznego otoczenia dipoli. Elektryczny układ zastępczy opisujący impedancję układu fizykochemicznego może być traktowany jako połączenie elementów magazynujących i/lub rozpraszających energię. Dzięki odpowiedniej interpretacji możliwe jest uzyskanie informacji strukturalnych dla bardzo różnorodnych materiałów.

Pomiary impedancyjne w ciele stałym prowadzi się zwykle na spastykowanych próbkach o dobrze określonej i stałej grubości. Do pastylki podłącza się elektrody (zwykle poprzez napylenie metalu na pastylkę) o dokładnie określonej powierzchni. W przypadku badania amidoboranów takie postępowanie nie było możliwe, dlatego konieczne było opracowanie nowego rozwiązania pozwalającego na badanie właściwości elektrycznych reaktywnych próbek proszkowych.

Pomiary prowadziłem w komorze do badań impedancyjnych, której konstrukcję opracowałem wspólnie z dr. Rafałem Jurczakowskim. Badane próbki (zwykle około 20 mg) umieszczałem w komorze impedancyjnej bezpośrednio pomiędzy ruchomymi, stalowymi elektrodami. Po szczelnym zamknięciu komory dociskałem elektrody w prasie laboratoryjnej, pastylkując proszek pomiędzy elektrodami. Po złożeniu układu podłączałem komorę do termostatu i analizatora częstotliwości.

2.6.1. Podstawy teoretyczne spektroskopii impedancyjnej

Impedancja (Z) to wielkość fizyczna charakterystyczna dla danego materiału, która zależy zarówno od jego budowy molekularnej, jak również od stopnia jego rozdrobnienia. Impedancja elektryczna to stosunek zaburzenia potencjałowego narzuconego na układ do odpowiedzi prądowej układu wywołanej tym zaburzeniem (która w ogólnym przypadku jest przesunięta w fazie o kąt φ) w przestrzeni częstotliwości. W funkcji czasu stosunek $E(t)/I(t)$ nie jest funkcją charakterystyczną dla danego układu, ponieważ silnie zależy od rodzaju zaburzenia. Dopiero po przejściu do przestrzeni częstotliwości, tj. po zastosowaniu transformaty Laplace'a zdefiniowanej jako:

$$L\{f(t)\} = \int_0^{\infty} f(t)e^{-j\omega t} dt \quad (92)$$

można otrzymać funkcję charakterystyczną dla danego układu i niezależną od formy zaburzenia, czyli impedancję:

$$Z^* = Z'(\omega) + jZ''(\omega) = \frac{L\{E(t)\}}{L\{I(t)\}} = \frac{E^*(\omega)}{I^*(\omega)} \quad (93)$$

Impedancja jest charakterystyczną funkcją częstotliwości dla danego układu, niezależną od rodzaju i formy zaburzenia potencjałowego. Jest to funkcja przyczynowo-skutkowa, która pozostaje niezależna od warunków zewnętrznych, gdy zastosowane zaburzenie jest niewielkie (w przeciwnym razie odpowiedź układu może być nieliniowa). Warto zauważyć, że impedancja elektryczna jest uogólnieniem prawa Ohma na prądy zmienne. Dla prądów stałych ($\omega = 0$) zanika część urojona Z'' , a impedancja Z przyjmuje wartość oporu rzeczywistego.

Impedancja może zostać przedstawiona w przestrzeni zespolonej jako wektor o długości $|Z|$, nachylony pod kątem fazowym φ (argument Z). Wektor $|Z|$ jest sumą wektorów części rzeczywistej (Z') i części urojonej (Z''). Parametry $|Z|$ i φ spełniają zależności trygonometryczne:

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (94)$$

$$\varphi = \arctg \frac{Z''}{Z'} \quad (95)$$

Podczas zmiany częstotliwości zaburzenia potencjałowego wektor impedancji zakreśla krzywą w przestrzeni zespolonej. Rysunek tej krzywej w układzie współrzędnych Z' , Z'' jest nazywany diagramem Niquista lub widmem impedancyjnym w przestrzeni zespolonej (ang. *Complex Plane Plot*).

2.6.2. Konstrukcja elektrycznego obwodu zastępczego

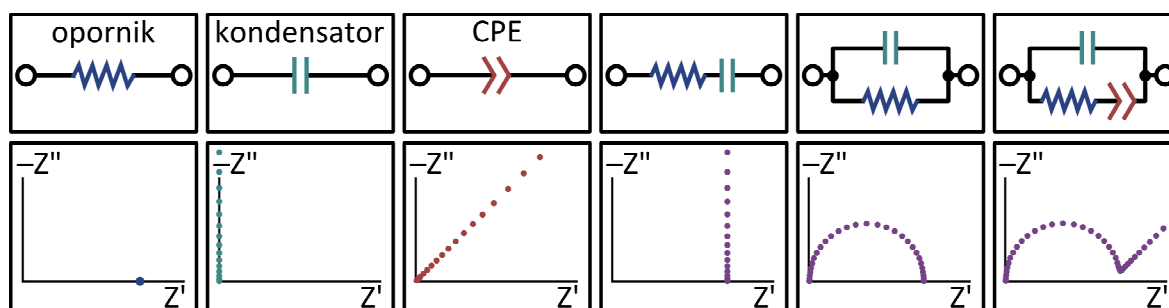
Impedancja elektryczna badanego układu zależy jednocześnie od wielu czynników. Ważna jest budowa molekularna i krystaliczna badanego materiału oraz jego geometria i stopień rozdrobnienia. Wszystkie te czynniki mogą wpływać na kształt otrzymanego widma.

W celu interpretacji otrzymanych wyników eksperymentalnych dobiera się układ zastępczy o takiej samej odpowiedzi prądowej jak badany materiał. Układ zastępczy tworzy się z elementów elektronicznych (np. oporniki, kondensatory) połączonych równolegle i szeregowo. W ten sposób można zbudować model, w którym każda istotna cecha badanego układu jest reprezentowana przez konkretny opornik lub kondensator. Na przykład modelując układ zastępczy dla elektrody zanurzonej w elektrolicie, łączy się szeregowo opornik oraz kondensator. Opornik odpowiada spadkowi potencjału wynikającemu z oporności elektrolitu, a kondensator odpowiada warstwie podwójnej powstającej na powierzchni elektrody po zanurzeniu jej w elektrolicie (Rysunek 26).

Układ zastępczy dobiera się dla danego układu na podstawie kształtu widma oraz właściwości fizykochemicznych układu. Dlatego niezbędne jest sprzęgnięcie tej metody z innymi technikami pomiarowymi.

Impedancja pojedynczego opornika (Z_R) na widmie impedancyjnym w przestrzeni zespolonej opisana jest punktem na osi części rzeczywistej odpowiadającym wartości oporu rzeczywistego opornika (R) – niezależnie od częstotliwości przykładanego zaburzenia ($Z_R = R$). Z kolei impedancja kondensatora o pojemności (C) zależy od częstotliwości (ω). Dla odpowiednio dużych częstotliwości kondensator nie stanowi żadnej bariery dla płynącego prądu, więc jego widmo impedancyjne zaczyna się w początku układu współrzędnych. Ze spadkiem częstotliwości prądu impedancja kondensatora rośnie wzdłuż osi części urojonej [$Z_C = 1/(j\omega C)$], gdzie $j = \sqrt{-1}$.

Ponadto do tworzenia układów zastępczych stosuje się elementy niemające swojego odpowiednika w elektronice, na przykład element stałofazowy CPE (ang. *Constant Phase Element*) o impedancji $Z_{CPE} = 1/[(j\omega)^\varphi T]$. Sens fizyczny CPE zależy od parametru φ . Gdy $0 < \varphi < 1$, to element CPE reprezentuje niedoskonały kondensator częściowo rozpraszający energię. Z kolei gdy $\varphi = 0,5$, to CPE opisuje półnieskończoną impedancję Warburga wynikającą z dyfuzji jonów.



Rysunek 26. Widma impedancyjne układów zastępczych złożonych z opornika, kondensatora i CPE.

Impedancja dielektryka zależy od jego polaryzacji w polu elektrycznym, dlatego do opisu właściwości elektrycznych ciał stałych stosuje się formalizm zespolonej przenikalności elektrycznej $\epsilon^* = 1/(j\omega Z\epsilon_0)$, gdzie ϵ_0 to przenikalność dielektryczna próżni. Polaryzację ośrodka można podzielić na kilka zasadniczych etapów ze względu na ich stałe czasowe. Najszybsza jest deformacja chmury elektronowej – jej stała czasowa przyjmuje wartości rzędu 10^{-16} s (zakres UV). Znacznie wolniejsza jest polaryzacja cząsteczkowa i jonowa. Stała czasowa tych procesów zwykle wypada w zakresie podczerwieni. Procesy te są na tyle szybkie, że nie można ich śledzić w pomiarach elektrochemicznych, w których częstotliwość zmiany pola elektrycznego nie przekracza zwykle 10^9 Hz. Procesy te determinują wysokoczęstotliwościową przenikalność dielektryczną ϵ_∞ .

Do znacznie wolniejszych procesów relaksacyjnych należy polaryzacja dipolowa, wynikająca z porządkowania się trwałych dipoli w polu elektrycznym. Stała czasowa tego procesu zależy od lokalnej lepkości ośrodka, dla cieczy wypada zwykle w zakresie mikrofalowym, a w ciałach stałych jest znacznie większa. Zwykle najwolniejszym procesem relaksacyjnym jest polaryzacja wynikająca z makroskopowego ruchu jonów w sieci krystalicznej. Te stosunkowo wolne procesy powodują zależność względnej przenikalności elektrycznej od częstotliwości w pomiarach elektrochemicznych.

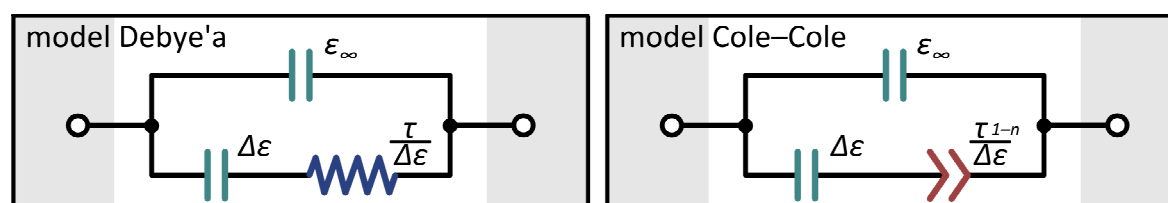
Po raz pierwszy relaksacja dipolowa została teoretycznie opisana przez Petera Debye'a dla układu jednakowych i nieoddziałujących ze sobą sferycznych dipoli „zanurzonych” w lepkim ośrodku¹⁷⁷. Zespolona stała dielektryczna, $\epsilon^* = \epsilon'(\omega) + j\epsilon''(\omega)$, jest powiązana z częstotliwością (ω) zmiany pola elektrycznego:

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + (\Delta\epsilon)/[1 + (j\omega\tau)] \quad (96)$$

gdzie $\Delta\epsilon$ to różnica pomiędzy przenikalnością statyczną (ϵ_s) a wysokoczęstotliwościową (ϵ_∞), τ oznacza stałą czasową procesu relaksacji. Kenneth Cole i Robert Cole zaproponowali empiryczną zależność dość dobrze opisującą procesy relaksacyjne dla większości dielektryków¹⁷⁸:

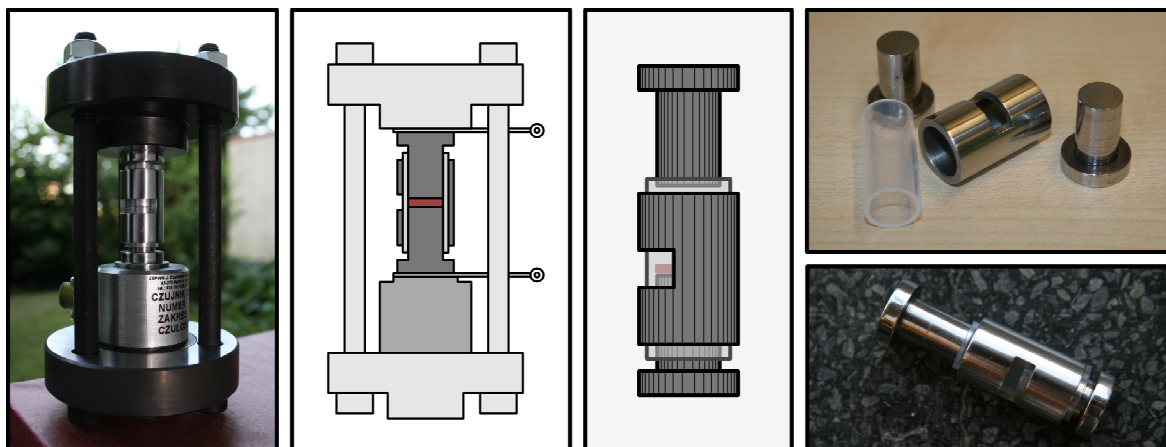
$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + (\Delta\epsilon)/[1 + (j\omega\tau)^{1-n}] \quad (97)$$

W równaniu (97) wykładnik n jest parametrem empirycznym, który w zależności od rodzaju dielektryka przyjmuje wartości od 0 do 1. Dla wartości $n = 0$ równanie to jest tożsame z równaniem Debye'a. Analogiem elektrycznym jest układ zastępczy przedstawiony na Rysunku 27.



Rysunek 27. Układ zastępczy opisujący polaryzację dipolową zgodnie z modelem Debye'a (z lewej) i modelem Cole-Cole (z prawej). Pojemności kondensatorów $C_\infty = \epsilon_0\epsilon_\infty S/d$ oraz $C_s = \epsilon_0\Delta\epsilon S/d$, gdzie S i d oznaczają odpowiednio powierzchnie elektrod i odległość między elektrodami.

2.6.3. Konstrukcja nowatorskiej komory do pomiarów impedancyjnych



komora pomiarowa	konstrukcja własna, wykonanie firma KEMI
wynalazek	zgłoszony w Urzędzie Patentowym RP, nr P.396725
rok produkcji	2011
parametry pracy	temperatura od -10°C do $+110^{\circ}\text{C}$, ciśnienie do około 1 GPa
czujnik ciśnienia	100 kN ZEPWN

Pomiary impedancyjne prowadziłem, korzystając z komory, którą opracowałem wspólnie z dr. Rafałem Jurczakowskim z Wydziału Chemii UW. Po wstępnych pomiarach, dalszych udoskonaleniach i skonstruowaniu prototypowego urządzenia Uniwersytet Warszawski zgłosił w Urzędzie Patentowym RP nasz wynalazek pt. „Komora do pomiaru właściwości elektrycznych próbek proszkowych albo ciekłych oraz sposób prowadzenia pomiaru właściwości elektrycznych reaktywnych próbek proszkowych albo ciekłych” (numer zgłoszenia P.396725). Rozwiązanie cechuje się niezwykłą prostotą oraz niskim kosztem wykonania.

Komora według naszego pomysłu pozwala na bardzo łatwe prowadzenie pomiarów próbek proszkowych, co do tej pory było uciążliwe. Komora wykonana jest ze stosunkowo biernych chemicznie materiałów, dzięki czemu można prowadzić pomiary wysoce reaktywnych związków chemicznych. Komora jest elementem dodatkowym do spektrometru impedancyjnego i zupełnie od niego rozłącznym. Ułatwia to manipulowanie komorą oraz kontrolę parametrów fizykochemicznych (temperatury i ciśnienia) podczas prowadzenia pomiaru.

Komora jest hermetycznie zamykana i ma niewielkie rozmiary, dzięki czemu można ją napełnić i szczelnie zamknąć wewnątrz komory rękawicowej bez narażania próbki na kontakt z powietrzem atmosferycznym. Badaną próbkę proszkową umieszcza się bezpośrednio pomiędzy elektrodami bez konieczności stosowania dodatkowych lepiszczy, smarów i płynów, co pozwala na prowadzenie pomiarów bez zaburzania układu.

Komora jest wyposażona w układ dociskowy elektrod na próbkę oraz czujnik siły nacisku (do 100 kN), co umożliwia pełną kontrolę ciśnienia pod jakim prowadzony jest pomiar. Ponadto kontrola ciśnienia pozwala wyeliminować problem niedostatecznego sprasowania próbki oraz daje możliwość obserwowania zmian właściwości elektrycznych wywoływanych przejściami fazowymi do wysokociśnieniowych odmian krystalicznych.

Komora wyposażona jest również w układ stabilizujący temperaturę połączony z zewnętrznym termostatem (zakres od -50°C do $+110^{\circ}\text{C}$). Konstrukcja układu zapewnia szybką wymianę ciepła. Układ jest wyposażony dodatkowo w specjalny płaszcz zapewniający izolację termiczną komory pomiarowej od otoczenia. Dzięki zastosowanym rozwiązaniom możliwa jest szybka i precyzyjna stabilizacja temperatury wewnątrz komory pomiarowej. Pozwala to na prowadzenie pomiarów w funkcji temperatury oraz na wyznaczanie energii aktywacji przewodnictwa i parametrów kinetycznych badanych procesów.

Dzięki zastosowaniu wziernika możliwa jest kontrola aktualnego stanu próbki (wizualna, spektralna, strukturalna), co pozwala powiązać rejestrowane sygnały z ewentualnymi zmianami zachodzącymi w próbce podczas pomiaru. Umożliwia to również precyzyjne dozowanie badanych próbek do komory pomiarowej, co znacznie ułatwia pracę.

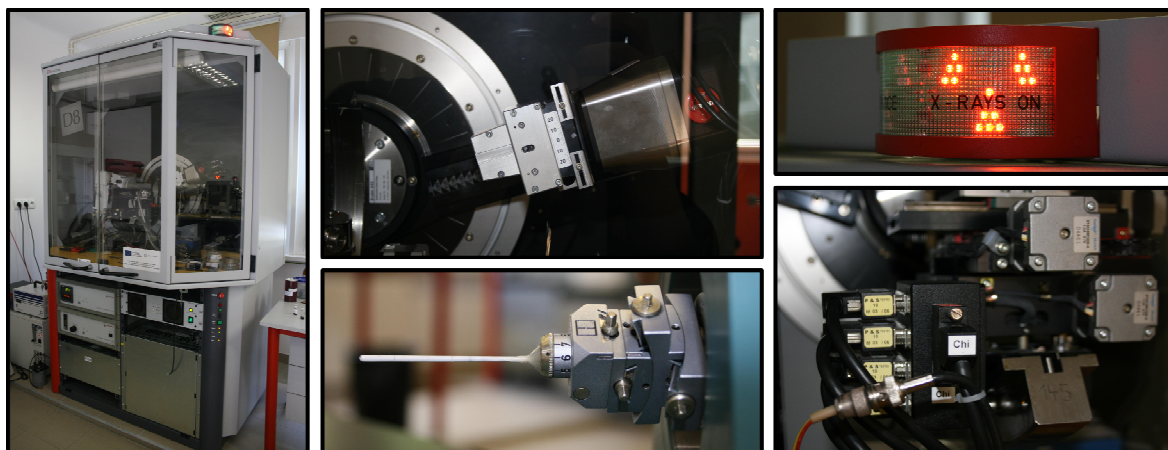
Sygnał elektryczny jest wyprowadzany z komory za pomocą specjalnie zaprojektowanych kontaktów elektrycznych. Są one wyposażone (z jednej strony) w warstwę izolatora elektrycznego odcinającego badany układ elektrochemiczny od otoczenia.

Grubość pastylki znajdującej się pomiędzy okładkami elektrod kontrolowana jest za pomocą czułego głębokościomierza. Element pomiarowy umieszczony na stałe w obudowie kalibruje się każdorazowo po złożeniu pustej komory pomiarowej. Następnie, po wypełnieniu komory badaną próbką proszkową, głębokościomierz wskazuje grubość pastylki. Umożliwia to śledzenie zmian grubości badanej próbki w funkcji przykładanego ciśnienia, co pozwala na prawidłowe wyznaczanie parametrów elektrycznych substancji.

Komora według naszego pomysłu może być stosowana wielokrotnie dzięki zastosowaniu odpornych chemicznie materiałów o dużej twardości. Komora przeznaczona jest do prowadzenia pomiarów w skali pół-mikro, czyli na próbkach o masie rzędu 15–50 mg.

W zgłoszeniu patentowym nr P.396725 zawarliśmy również opis miniaturowej, jednorazowej wersji naszej komory. Co do idei wynalazczej oraz zasady prowadzenia pomiarów jest ona bardzo zbliżona do większego wariantu, z tą różnicą, że jest przeznaczona do prowadzenia pomiarów na próbkach o masie nieprzekraczającej 2 mg.

2.7. Proszkowa dyfrakcja rentgenowska (XRD)



dyfraktometr	D8 Discover, Bruker
rok produkcji	2006
promieniowanie	Cu-K _α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$)
termostat	Oxford Cryosystems AD51 AIR DRY UNIT
laboratorium	Laboratorium Badań Strukturalnych, Wydział Chemii UW

Wszystkie otrzymane przeze mnie związki chemiczne (oraz substraty, których używałem w syntezie) to drobnokrystaliczne ciała stałe. Stopień przereagowania substratów oraz czystość i krystaliczność produktów określałem metodą dyfrakcji rentgenowskiej (ang. *X-Ray Diffraction*, XRD). Tą metodą udało mi się również zidentyfikować i scharakteryzować nieznane wcześniej związki, czyli amidoboran litowo-sodowy¹⁵² oraz amidoboran itru¹⁶². Wszystkie pomiary rentgenowskie były prowadzone w Laboratorium Badań Strukturalnych UW.

Pomiary strukturalne prowadzi się przy użyciu promieniowania X, ponieważ jego długość fali jest porównywalna z odległościami międzyatomowymi wynoszącymi od około jednego do kilku angstromów. Promieniowanie padające ulega dyfrakcji na każdym atomie kryształu – zgodnie z zasadą Huygensa każdy atom staje się źródłem fali kulistej. Wprowadzenie formalizmu, w którym dyfrakcja w kryształach pochodzi od płaszczyzn międzyatomowych, znacznie upraszcza opis tego zjawiska.

Naświetlając kryształ promieniowaniem X, obserwuje się charakterystyczne refleksy dyfrakcyjne. Pod pewnymi kątami następuje wzmocnienie ugiętego promieniowania, a pod innymi kątami – jego wygaszenie. Wiliam Henry Bragg i jego syn Wiliam Lawrence Bragg podali warunki dyfrakcji rentgenowskiej. Promieniowanie ulega wzmocnieniu, jeśli kąt jego padania oraz odległość pomiędzy odpowiednimi płaszczyznami sieci krystalicznej spełniają zależność:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (98)$$

gdzie λ to długość fali, d to odległość międzypłaszczyznowa, a θ to kąt padania promieniowania.

Dyfraktometr proszkowy zbudowany jest ze źródła promieniowania X, skierowanego w stronę centralnie usytuowanego obrotowego uchwytu na próbkę, oraz ruchomego detektora. Te trzy elementy, pomimo wzajemnej ruchomości, znajdują się zawsze w jednej płaszczyźnie.

Źródłem promieniowania rentgenowskiego jest lampa zbudowana z dwóch elektrod – anody i katody, umieszczonych w bańce próżniowej. Z katody emitowane są elektrony, które z dużą energią uderzają w anodę. Elektrony gwałtownie hamują w kontakcie z anodą, czego wynikiem jest powstające promieniowanie hamowania. Część bombardujących elektronów powoduje wybite elektronów z materiału anodowego. Elektrony wybite z powłoki atomowej zastępowane są elektronami z wyższych powłok. Takiemu przeskokowi towarzyszy emisja kwantu promieniowania o ściśle określonej długości fali, która wynika z różnicy energii pomiędzy powłokami elektronowymi. Po wycięciu promieniowania hamowania można uzyskać wiązkę promieniowania charakterystycznego. Dyfraktometr, którego używałem, wyposażony jest w lampę miedziową emitującą promieniowanie K_α o długości fali $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$.

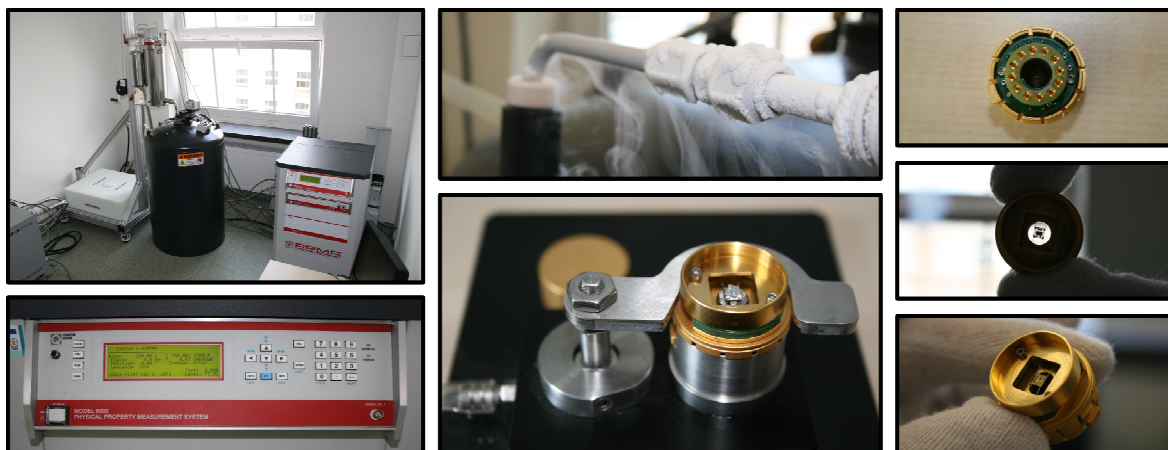
W stosowanej przeze mnie konfiguracji pomiarowej detektor promieniowania porusza się po okręgu, którego środek stanowi kapilara wypełniona badaną próbką. Detektor rejestruje pod różnymi kątami θ intensywność promieniowania ugiętego w wyniku kontaktu z próbką i podlegającego interferencji. Zebranie sygnałów z określonego zakresu kątów daje obraz dyfrakcyjny zawierający informacje strukturalne. Próbką proszkową umieszczona jest w szczelnie zamkniętej kapilarze kwarcowej. Pomiar proszkowy prowadzone są przy założeniu, że orientacja kryształów w próbce jest przypadkowa. W celu zwiększenia obserwowanej jednorodności próbki stosuje się obrotowe uchwyty próbek.

Stosowałem kapilary różnej grubości (od 0,3 mm do 1,0 mm) w zależności od stopnia rozdrobnienia próbek. Problem nadmiernej absorpcji promieniowania przez badane próbki nie występował w moich eksperymentach, ponieważ badane przeze mnie amidoborany metali zbudowane są głównie z lekkich pierwiastków.

Układ pomiarowy wyposażony jest w układ kontroli temperatury pomiaru – strumień termostatowanego powietrza kierowany jest bezpośrednio na kapilarę. W poszukiwaniu niskotemperaturowych odmian krystalicznych oraz w celu zbadania procesu rozkładu termicznego amidoboranów metali prowadziłem pomiary w zakresie temperatur od -170°C do $+100^\circ\text{C}$. W celu zbadania produktów rozkładu w wyższych temperaturach (do $+300^\circ\text{C}$) ogrzewałem je w szkle laboratoryjnym w atmosferze argonu, a następnie chłodziłem do temperatury pokojowej. Tak przygotowaną próbkę badałem metodą XRD w temperaturze pokojowej.

Próbki proszkowe rozcierałem w moździerzu agatowym wewnątrz komory rękawicowej. Roztarty proszek umieszczałem w kapilarach kwarcowych, które szczelnie zamykałem woskiem. Następnie poza komorą rękawicową zatapiałem kapilary w palniku propanowo-tlenowym.

2.8. Pomiary ciepła właściwego w Analizatorze Właściwości Fizycznych (PPMS)



analizator	Model 6000, Quantum Design
rok produkcji	2011
parametry pracy	temperatura w zakresie 2–400 K

Pomiary ciepła właściwego w szerokim zakresie temperatur pozwalają na szybkie sprawdzenie, czy badany związek ulega przejściom fazowym. Każdemu przejściu fazowemu towarzyszy bowiem wymiana ciepła z otoczeniem, co można zaobserwować analizatorem PPMS. Dzięki pomiarom ciepła właściwego można wytypować zakres temperatur, w których istnieje szansa zaobserwowania nowych odmian krystalicznych. Ułatwia to planowanie badań XRD.

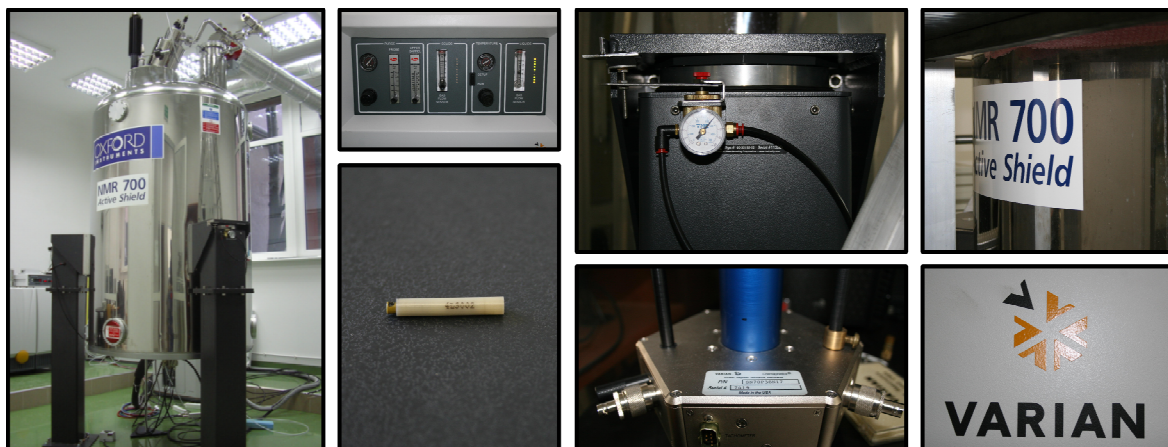
Zasada pomiaru polega na pomiarze ciepła wymienionego przez próbkę z otoczeniem. Pomiar odbywa się w próżni, a próbka znajduje się na uchwycie połączonym z korpusem przyrządu jedynie za pomocą ultracienkiej termopary. Wobec tego ciepło z otoczeniem wymieniane jest jedynie na drodze radiacji.

Układ pomiarowy posiada tylko jedno stanowisko pomiarowe. Wobec tego konieczne jest przeprowadzenie korekcyjnych pomiarów wstępnych, odejmowanych później od wyników pomiaru rzeczywistego. Pozwala to uzyskać wyniki dotyczące efektów cieplnych pochodzących od badanej próbki, a nie od elementów aparatury.

Urządzenie nie jest niestety wyposażone w przystawkę pozwalającą na badanie próbek proszkowych. Z tego powodu wspólnie z mgr. Tomaszem Jaroniem opracowaliśmy procedurę pomiarową mierzenia ciepła właściwego proszków z wykorzystaniem pojemniczków aluminiowych. Ich szczelne zamknięcie w atmosferze obojętnej chroni badane próbki przed wpływem wilgoci i tlenu atmosferycznego.

Pomiary prowadziłem, odważając każdorazowo około 4–8 mg badanego związku. W atmosferze obojętnej zamykałem badany proszek w pojemniczku aluminiowym o określonej masie. Próbkę umieszczałem w uchwycie próbek i rozpoczynałem rejestrację.

2.9. Jądrowy rezonans magnetyczny (NMR)



analizator	Varian 700 MHz
rok produkcji	2009
rotacja	20 kHz
laboratorium	Laboratorium Badań Strukturalnych, Wydział Chemii UW Wydziałowe Laboratorium Pomiarowe, Wydział Chemii UW

Pomiary magnetycznego rezonansu jądrowego polegają na wzbudzaniu spinów jąder atomowych znajdujących się w polu magnetycznym, a następnie na rejestracji promieniowania emitowanego przez te jądra podczas relaksacji. Wzbudzenia dokonuje się poprzez szybkie zmiany pola magnetycznego w zakresie charakterystycznym dla obserwowanych pierwiastków.

Widmo NMR przedstawia się w skali przesunięcia chemicznego (δ [ppm]). Jest to stosunek różnicy częstotliwości absorpcyjnych danego jądra w badanej próbce (ν_p) i w związku wzorcowym (ν_w) do częstotliwości spektrometru NMR (ν_{NMR}), pomnożona przez czynnik 10^6 :

$$\delta = [(\nu_p - \nu_w) / \nu_{\text{NMR}}] \cdot 10^6 \quad (99)$$

Technika NMR umożliwia śledzenie zmian strukturalnych w próbkach amorficznych, ponieważ daje informacje o lokalnym uporządkowaniu cząsteczek, a nie o budowie krystalicznej.

Pomiary NMR w ciele stałym prowadził prof. dr. hab. Wiktor Koźmiński w Laboratorium Badań Strukturalnych (Wydział Chemii UW), a pomiary w fazie ciekłej dr Marcin Wilczek z Wydziałowego Laboratorium Pomiarowego (Wydział Chemii UW).

W celu zbadania procesów zachodzących w wyższych temperaturach ogrzewałem próbki wewnątrz komory rękawicowej, a następnie chłodziłem do temperatury pokojowej. Tak przygotowane próbki (oraz związki nieogrzewane) umieszczałem w rotorkach wykonanych z tlenku cyrkonu lub rozpuszczałem w bezwodnym THF- d_8 i umieszczałem w kapilarach pomiarowych. Przygotowanie próbek przebiegało w atmosferze argonu, a próbki nie miały kontaktu z powietrzem atmosferycznym podczas prowadzenia pomiarów.

2.10. Spaleniowa analiza elementarna (CEA)



analizator	Elementar Vario EL III
rok produkcji	2002
parametry pracy	temperatura spalania 1150°C
gaz techniczny	mieszanina helu i tlenu
waga analityczna	M2P Sartorius
laboratorium	Pracownia Analizy Elementarnej, IChO PAN

Spaleniowa analiza elementarna pozwala (ang. *Combustion Elemental Analysis*, CEA) na określenie jakościowe oraz ilościowe składu pierwiastkowego nieznanymi próbek proszkowych pod kątem zawartości wodoru, węgla i azotu. Badaną próbkę o dokładnie określonej masie spala się w komorze bogatej w tlen. Wówczas cały węgiel, jaki znajdował się w próbce przechodzi w CO_2 , azot w N_2O , a wodór w H_2O . Gazy spaleniowe kierowane są na kolumnę chromatograficzną i rozdzielane, a następnie mierzona jest ich całkowita zawartość na podstawie zmian przewodnictwa cieplnego (TCD).

Znajomość składu pierwiastkowego nieznanymi próbek znacząco ułatwia ich identyfikację. Z wyników pomiaru składu pierwiastkowego korzystałem zarówno podczas preparatyki chemicznej, jak i podczas badania procesu rozkładu amidoboranów.

Badane próbki (około 5 mg) zamykałem szczelnie w polipropylenowych probówkach i zawoziłem do Instytutu Chemii Organicznej PAN. Na miejscu precyzyjnie odważana była porcja próbki (0,8–2,0 mg), którą następnie w aluminiowym tygielku umieszczano w komorze spaleniowej. Próbka była narażona na kontakt z tlenem i wilgocią atmosferyczną nie dłużej niż przez 2 minuty, a następnie poddawana była błyskawicznemu spalaniu w temperaturze 1150°C.

Pomiar był powtarzany dwukrotnie dla potwierdzenia otrzymanego wyniku. W przypadku niezgodności większej niż 5% przeprowadzano trzeci, decydujący pomiar. Wyniki przedstawiane przeze mnie w dalszej części pracy to wartości uśrednione z dwóch lub więcej pomiarów.

3. WYNIKI WŁASNE

3.1. Amidoboran sodu [skrótowo: NaAB], wzór sumaryczny: NaNH_2BH_3

Prace nad syntezą i charakterystyką amidoboranu sodu rozpocząłem jesienią 2007 roku tuż po rozpoczęciu studiów doktoranckich. Przez pierwsze trzy miesiące badań, tj. do stycznia 2008 roku, kiedy ukazała się publikacja Zhitao Xionga i współpracowników¹²⁵, udało mi się zoptymalizować metodę syntezy oraz zbadać rozkład termiczny amidoboranu sodu. Ponieważ dane otrzymane przeze mnie były częściowo rozbieżne z wynikami literaturowymi¹²⁵, powtórzyłem pomiary wielokrotnie – zawsze z tym samym rezultatem. Wyniki opisałem w publikacji w *Journal of Materials Chemistry*, która ukazała się wiosną 2009 roku¹²⁷.



Rysunek 28. Zdjęcie świeżo otrzymanego amidoboranu sodu w misie mielącej (po lewej) oraz próbki przechowywanej wewnątrz komory rękawicowej (po prawej).

3.1.1. Synteza

Syntezę prowadziłem metodą mechanochemiczną w młynie dyskowym w atmosferze argonu. Skala syntezy była niewielka, jednorazowo otrzymywałem około 200 mg produktu. Prowadziłem reakcję borazanu (112 mg) z wodorkiem sodu (88 mg) w stosunku molowym 1:1. Reakcja syntezy NaAB z wydzieleniem wodoru przebiega zgodnie z równaniem:



Zaobserwowałem wzrost ciśnienia wewnątrz misy mielącej – podczas jej otwierania ulatniał się bezbarwny gaz i można było wyczuć charakterystyczny, ostry zapach amoniaku, co bardzo mnie zaskoczyło. Otrzymany produkt to białokremowy sypki proszek.

Zbyt długie mielenie (około 10 minut) prowadzi do nadmiernego wzrostu temperatury wewnątrz młyna, co skutkuje rozkładem amidoboranu sodu już podczas jego syntezy. Z kolei podczas zbyt krótkiego mielenia (około 1 minuta) reakcja nie zostaje doprowadzona do końca i w produkcie obecna jest duża ilość substratów. Produkt o najwyższej czystości otrzymuje się podczas mielenia trwającego 3 minuty. Dodatkowo, by zminimalizować ryzyko przegrzania mieszaniny reakcyjnej, można wprowadzać 5-minutowe przerwy w mieleniu (po pierwszej i drugiej minucie mielenia) oraz chłodzić układ ciekłym azotem.

Otrzymany produkt to amidoboran sodu z niewielką ilością zanieczyszczeń. Nie oczyszczałem produktu, tylko badałem go w postaci otrzymanej przez mielenie. Moim celem było sprawdzenie, czy otrzymany produkt jest dobrym magazynem wodoru.

Produkt mielenia oraz mieszaninę substratów zbadałem pod kątem składu pierwiastkowego na obecność wodoru, azotu i węgla metodą spaleniuwej analizy pierwiastkowej (Tabela 4). Wyniki eksperymentalne okazały się zaskakujące – zawartość wodoru i azotu w próbce NaAB była niższa od wartości oczekiwanych, wyliczonych teoretycznie na podstawie wzoru sumarycznego NaAB. Skład mieszaniny substratów z dokładnością do błędu metody oddawał skład teoretyczny.

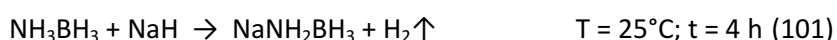
Tabela 4. Porównanie wyników pomiaru składu pierwiastkowego amidoboranu sodu z wartościami obliczonymi teoretycznie dla NaAB oraz mieszaniny substratów (borazan i NaH)¹²⁷.

	substraty: AB + NaH		amidoboran sodu	
	teoria	eksperyment	teoria	eksperyment
H	12,8%	12,4%	9,4%	8,7%
N	25,6%	25,6%	26,4%	24,4%
C	0%	0,12%	0%	0,13%

Niższa zawartość azotu i wodoru w porównaniu z wartością teoretyczną świadczy o zajściu reakcji ubocznej podczas syntezy NaAB, która powoduje zmniejszenie zawartości azotu i wodoru w próbce. Najprawdopodobniej wydziela się amoniak, ponieważ nie mogą to być tlenki azotu (próbka nie zawiera tlenu), a produkt musi być gazowy, aby bez przeszkód opuścił środowisko reakcji. Zgadza się to z obserwacjami: podczas syntezy wydziela się bezbarwny gaz o ostrym zapachu – jest to mieszanina wodoru i amoniaku.

Na podstawie wielokrotnie powtarzanych pomiarów składu pierwiastkowego oszacowałem, że amoniak wydziela się z około 10% próbki – za każdym razem zawartość azotu i wodoru była niższa o około 10% w stosunku do wartości teoretycznej.

Próbowałem również syntezy amidoboranu sodu metodą moką. Syntezę prowadziłem na bardzo małą skalę w szklanym reaktorze o pojemności 4 ml. Wodorek sodu (42 mg) zalewałem roztworem borazanu w bezwodnym THF (62 mg borazanu w 3 ml THF), a następnie intensywnie mieszałem. Reakcję prowadziłem przez 4 godziny w atmosferze argonu wewnątrz komory rękawicowej. Reakcja zachodzi zgodnie z równaniem:

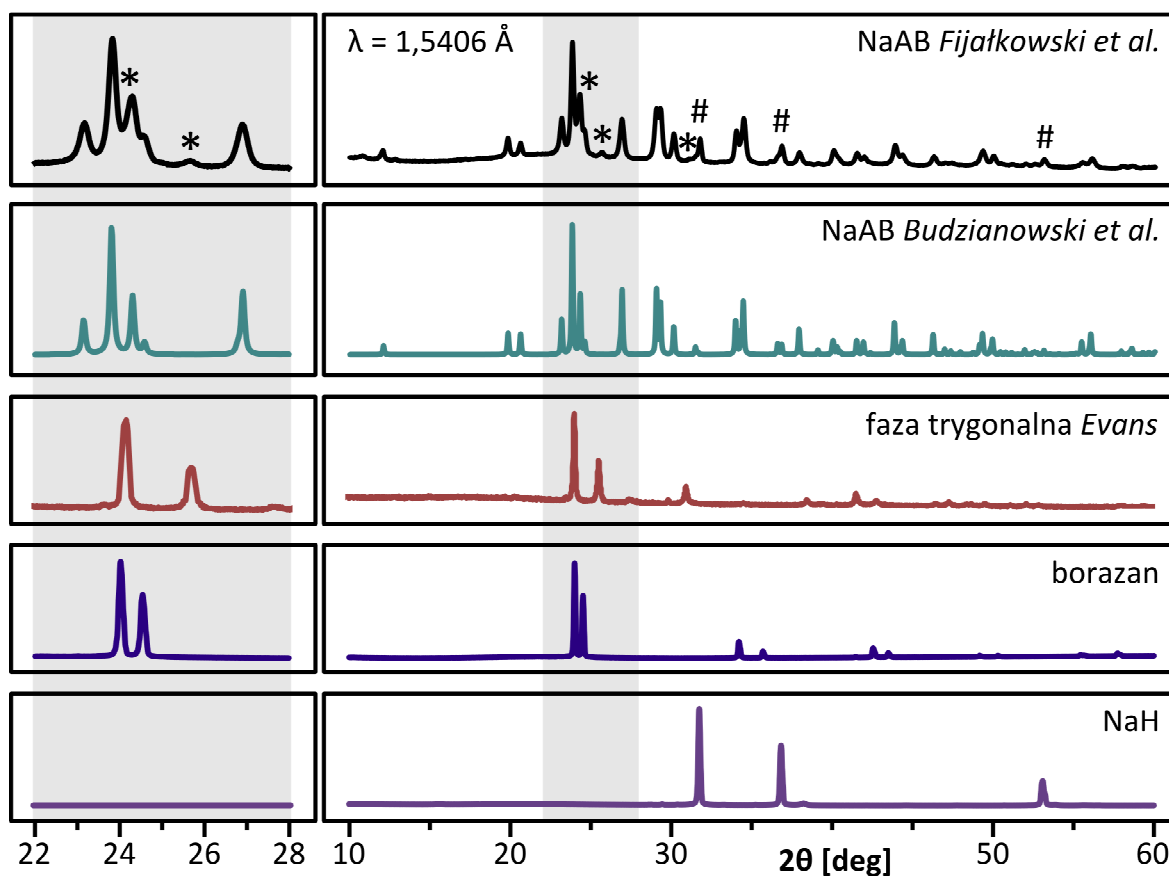


Obserwowałem intensywnie wydzielający się gaz. Po 4 godzinach na dnie reaktora znajdował się homogeniczny i bardzo lekki proszek nierozpuszczalny w THF. Po odparowaniu THF otrzymywałem próbkę NaAB o właściwościach zbliżonych do próbek syntezowanych mechanochemicznie.

3.1.2. Charakterystyka rentgenostrukturalna

Wzmianki o strukturze krystalicznej amidoboranu sodu zostały zawarte w pracy Xionga i współpracowników z 2008 roku (Rozdział 1.8.3.1.)¹²⁵. Autorzy przedstawili wówczas rozwiązana strukturę krystaliczną amidoboranu litu. Jeśli chodzi o strukturę amidoboranu sodu, to autorzy ograniczyli się jedynie do stwierdzenia, że NaAB i LiAB są związkami izostrukturnymi i podali parametry komórki elementarnej NaAB oraz dyfraktogramy proszkowe NaAB. W literaturze brak jest doniesień zawierających dokładne dane strukturalne amidoboranu sodu.

W otrzymanym przeze mnie produkcie zidentyfikowałem NaAB jako dominującą fazę krystaliczną oraz dwie fazy występujące w niewielkiej ilości: wodorek sodu oraz fazę trygonalną opisaną później przez Iana Evansa¹⁶⁹ (Rysunek 29). Obecność NaH była zastanawiająca, ponieważ do syntezy użyłem równomolowej mieszaniny borazanu i wodorku sodu. Skoro zatem część NaH pozostała nieprzereagowana, a borazanu nie odnalazłem w produkcie, oznacza to, że pewna część borazanu musiała ulec innej przemianie niż reakcja z wodorkiem sodu. Mogła to być amorfizacja spowodowana mieleniem wysokoenergetycznym lub reakcja transformacji do fazy Evansa $\text{Na}^+[\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3]^-$, co tłumaczyłoby również wydzielanie amoniaku podczas syntezy.

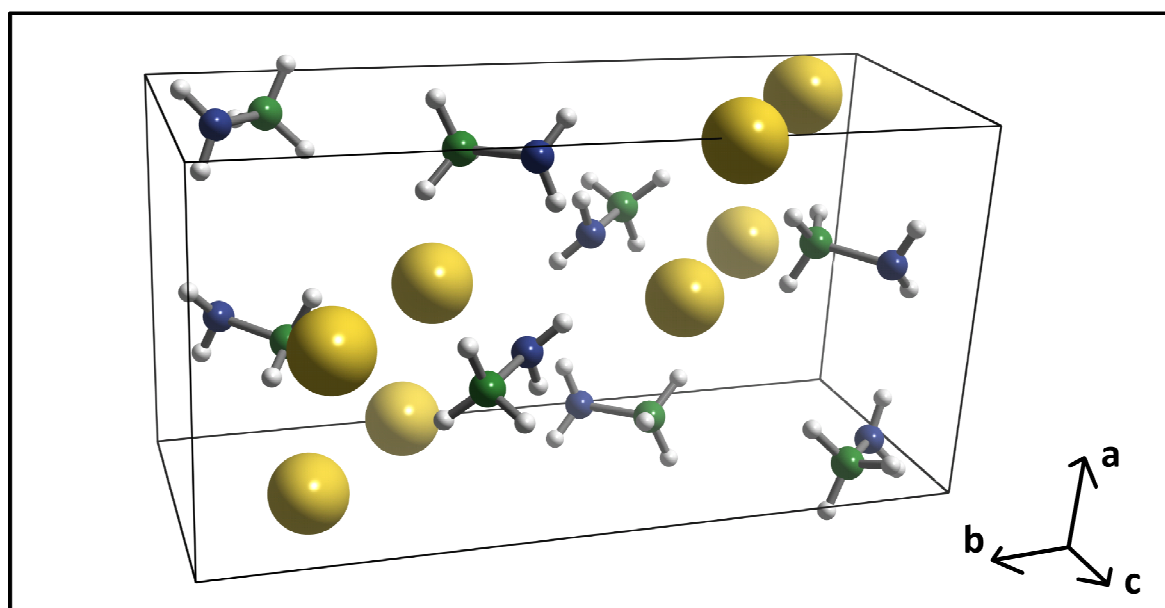


Rysunek 29. Porównanie eksperymentalnego dyfraktogramu proszkowego amidoboranu sodu z dyfraktogramem wygenerowanym z jego struktury krystalicznej¹⁷⁹. Dla porównania dyfraktogramy fazy trygonalnej Evansa¹⁶⁹, borazanu i wodorku sodu. Na dyfraktogramie eksperymentalnym NaAB gwiazdką oznaczono refleksy fazy trygonalnej (*), krzyżykiem – wodorku sodu (#).

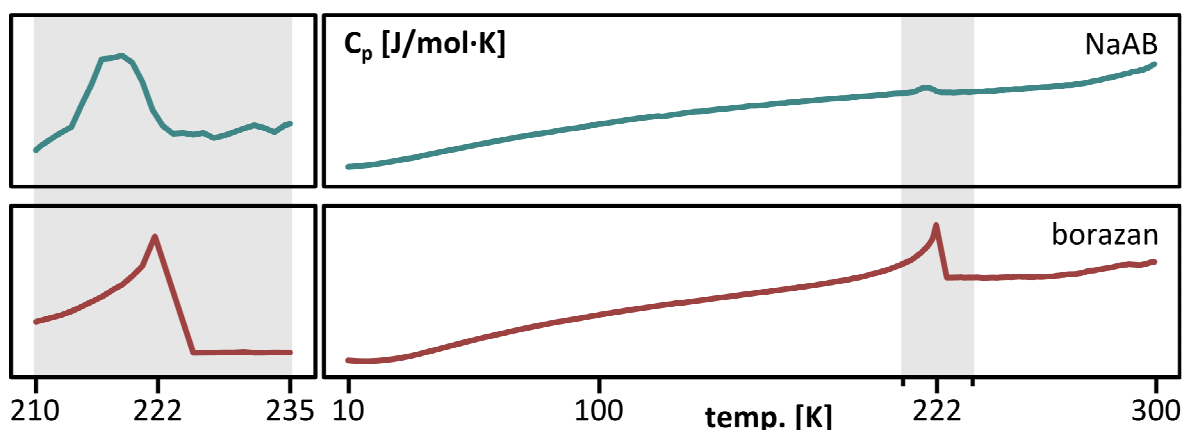
Na podstawie struktury krystalicznej LiAB (Wu *et al.*¹⁴³), wyników grupy Xionga¹²⁵ oraz pomiarów XRD moich próbek NaAB, dr Armand Budzianowski z naszego zespołu stworzył model struktury krystalicznej NaAB (Rysunek 30)¹⁷⁹. Struktura LiAB¹⁴³ została zmodyfikowana poprzez zamianę atomów litu na atomy sodu i wprowadzenie stałych sieciowych podanych przez Xionga¹²⁵. Następnie położenie atomów sodu, boru i azotu zostało udokładnione, a położenie atomów wodoru ustalone poprzez narzucenie typowych więzów na długości wiązań oraz kąty. Otrzymane parametry komórki elementarnej NaAB nieznacznie różnią się od wyników grupy Xionga¹²⁵ (Tabela 5). Praca nad rozwiązaniem struktury krystalicznej NaAB trwa nadal¹⁷⁹.

Tabela 5. Porównanie parametrów komórki elementarnej amidoboranu sodu otrzymanych przez Budzianowskiego i współpracowników¹⁷⁹ oraz przez Xionga i współpracowników¹²⁵.

	NaAB – Budzianowski <i>et al.</i> ¹⁷⁹	NaAB – Xiong <i>et al.</i> ¹²⁵
grupa przestrzenna	<i>Pbca</i> (nr 61)	<i>Pbca</i> (nr 61)
układ	rombowy	rombowy
temperatura pomiaru	298 K	298 K
a	7,469 Å	7,46931(7) Å
b	14,640 Å	14,65483(16) Å
c	5,657 Å	5,65280(8) Å
$\alpha = \beta = \gamma$	90°	90°
V	618,6 Å ³	618,764(20) Å ³
Z	8	8



Rysunek 30. Model struktury krystalicznej amidoboranu sodu otrzymany przez Budzianowskiego i współpracowników¹⁷⁹. Atomy różnych pierwiastków zaznaczone kolorami: żółtym (sód), zielonym (bor), niebieskim (azot) i białym (wodór).



Rysunek 31. Pomiar ciepła właściwego amidoboranu sodu w zakresie temperatur 10–300 K. Zakres z obserwowanym przejściem fazowym powiększono w sekcji po lewej stronie. Dla porównania pomiar ciepła właściwego borazanu. Skala ciepła właściwego została znormalizowana.

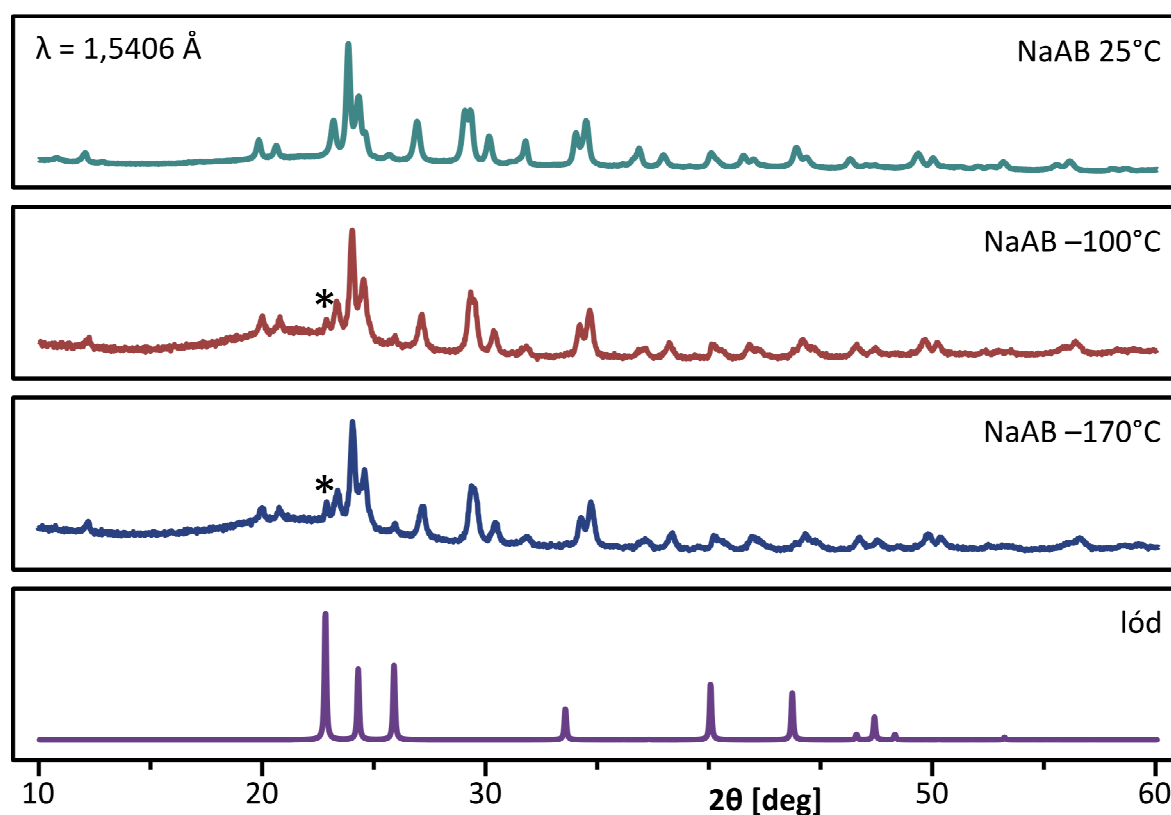
Przeprowadziłem badania mające na celu znalezienie potencjalnej niskotemperaturowej fazy krystalicznej NaAB. Takie przejście fazowe jest bowiem obserwowane dla kryształów borazanu w temperaturze 224 K (-49°C)^{101,103} (w moich pomiarach ciepła właściwego obserwowałem przejście fazowe borazanu w temperaturze 222 K). Istniała zatem szansa, że kryształy amidoboranu sodu, jako pochodne borazanu, również będą ulegały przejściu fazowemu do formy niskotemperaturowej.

Zmierzyłem ciepło właściwe próbki NaAB w zakresie temperatur 10–300 K (Rysunek 31). W całym zakresie zaobserwowałem tylko jeden pik w temperaturze 219 K (-54°C). Powtórzyłem pomiary w wąskim zakresie temperatur w trybie chłodzenia i ogrzewania. We wszystkich pomiarach zarejestrowałem sygnał w temperaturze 219 K, nie obserwując histerezy. Dla różnych próbek NaAB zaobserwowałem różną wysokość pików w temperaturze 219 K. Może to świadczyć o niejednorodności badanych próbek lub o różnej zawartości związku odpowiedzialnego za obserwowany proces.

Znając wyniki pomiaru ciepła właściwego, przeprowadziłem badania rentgenowskie w temperaturze poniżej 219 K (Rysunek 32). Dyfraktogram NaAB uzyskany w temperaturze -100°C różni się bardzo nieznacznie od dyfraktogramu zmierzonego w temperaturze pokojowej. Jedyną znaczącą różnicą jest pojawienie się słabego refleksu $22,8^{\circ}$ – najsilniejszego refleksu dyfrakcyjnego lodu. Lód został wykryty w eksperymencie, ponieważ podczas pomiaru w tak niskiej temperaturze wilgoć atmosferyczna uległa kondensacji na zimnej powierzchni kapilary, tworząc grubą warstwę szronu. Poza sygnałami pochodzącymi od lodu nie zaobserwowałem żadnych refleksów pochodzących od innych faz krystalicznych. Pomiar rentgenowski NaAB w -170°C dał identyczne wyniki, tzn. dyfraktogram zawierał refleksy dwóch faz: amidoboranu sodu znajdującego się wewnątrz kapilary oraz lodu pokrywającego kapilarę od zewnątrz.

Zastanawiające są zatem wyniki pomiarów ciepła właściwego. Skoro obserwowany pik w temperaturze 219 K nie obrazuje przejścia fazowego amidoboranu sodu do krystalicznej fazy niskotemperaturowej, trzeba znaleźć inne wytłumaczenie. Może to być przejście fazowe do formy amorficznej lub sygnał pochodzący od jakiegoś niekontrolowanego zanieczyszczenia.

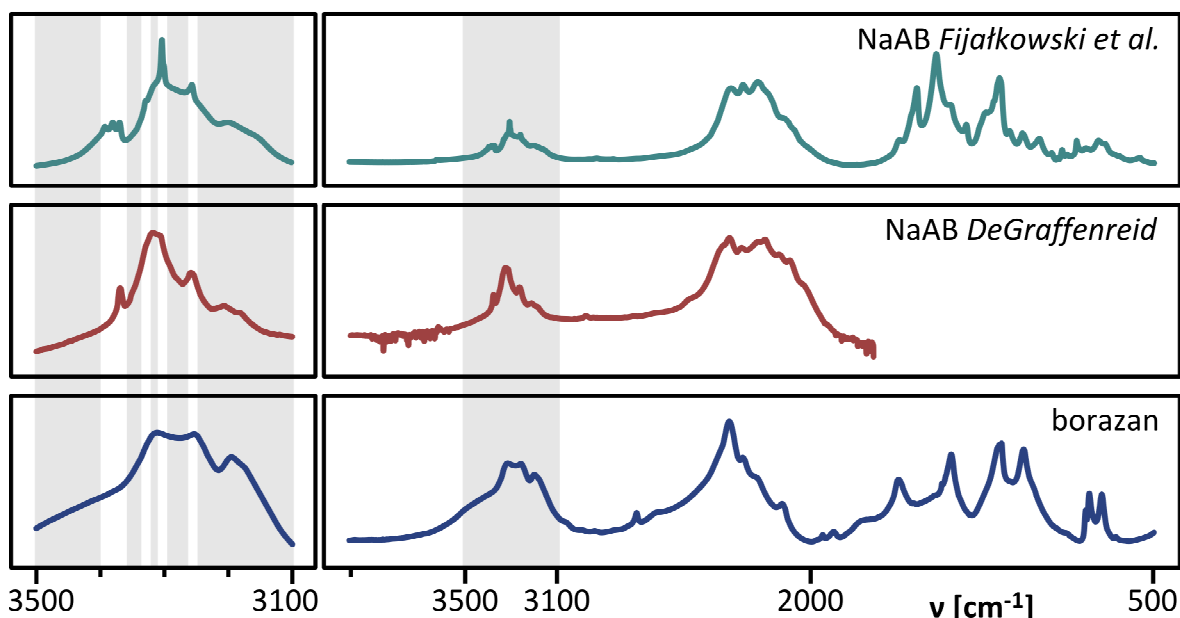
Wyjaśnienie może znajdować się w procedurze prowadzenia pomiaru ciepła właściwego. Badaną próbkę zamyka się w szczelnym naczynku pomiarowym wewnątrz komory rękawicowej. Następnie, już w powietrzu atmosferycznym umieszcza się to naczynko w uchwycie na próbki, wkłada do analizatora i odpompowuje powietrze z układu. Umieszczanie próbki w analizatorze może trwać nawet kilkanaście minut. Może wówczas dochodzić do reakcji badanej próbki z wilgocią atmosferyczną, co prowadzi do hydrolizy NaAB (patrz Rozdział 3.1.5.). W wyniku tej reakcji pojawiają się w próbce niewielkie ilości borazanu niewykrywalne metodami rentgenowskimi. Sygnał w temperaturze 219 K może być zatem przejściem fazowym borazanu do jego fazy niskotemperaturowej. Tłumaczyłoby to również rozbieżności w wynikach poszczególnych pomiarów ciepła właściwego – w pomiarach ciepła właściwego dla różnych próbek intensywność pików ciepła właściwego w 219 K była zmienna, ponieważ za każdym razem w próbce NaAB znajdowała się inna ilość borazanu.



Rysunek 32. Porównanie dyfraktogramów proszkowych amidoboranu sodu zmierzonych w temperaturach 25°C, -100°C oraz -170°C. Dla porównania – dyfraktogram heksagonalnego lodu. Położenie najsilniejszego refleksu lodu oznaczono gwiazdką (*).

3.1.3. Charakterystyka spektroskopowa

Widmo absorpcyjne w podczerwieni otrzymanego przeze mnie amidoboranu sodu jest podobne do widma otrzymanego przez DeGraffenreid¹¹⁵ – jeśli chodzi o położenie głównych pasm rozciągających NH i BH (Rysunek 33).



Rysunek 33. Porównanie widm w podczerwieni amidoboranu sodu zarejestrowanych przeze mnie¹²⁷ i przez DeGraffenreid¹¹⁵. Dla porównania – widmo IR borazanu. Z lewej strony na szarym polu powiększono zakres drgań NH, białymi liniami zaznaczono pasma NH amidoboranu sodu.

Pasmo 3622 cm^{-1} pochodzi od wodorotlenku sodu, który powstał przez hydrolizę śladowych ilości NaH podczas prowadzenia pomiaru IR (badana próbka podczas pastylkowania jest narażona na kontakt z powietrzem przez około 2 minuty). Badania rentgenowskie prowadzone w atmosferze argonu nie potwierdziły obecności NaOH w próbkach amidoboranu sodu.

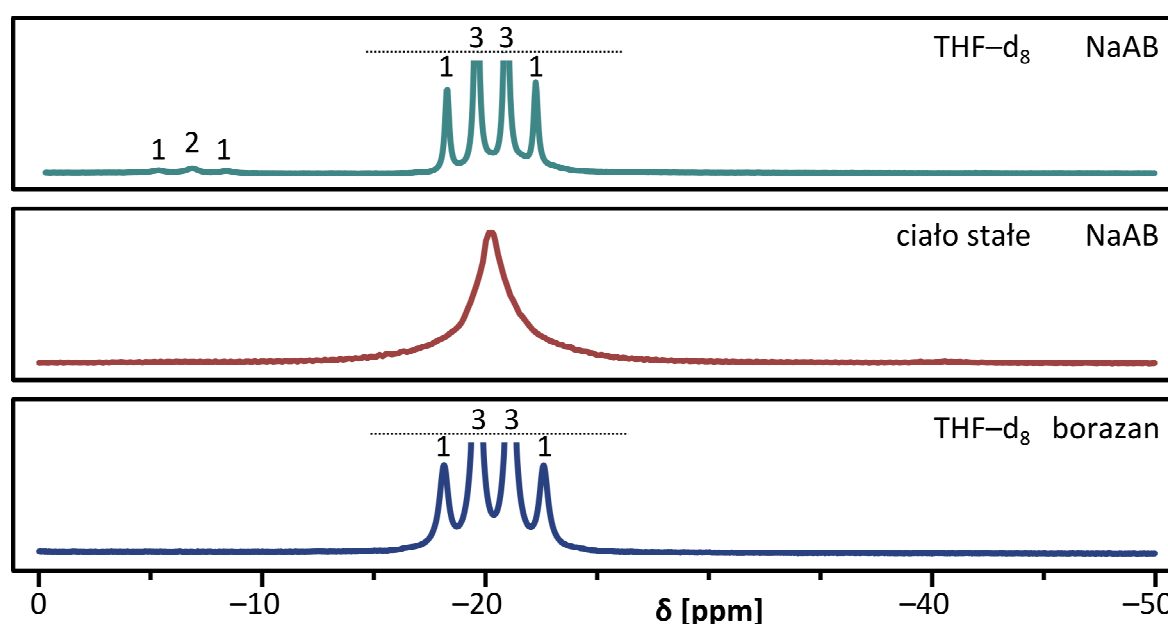
Bardzo ciekawy jest zakres pasm rozciągających NH amidoboranu sodu. W widmie otrzymanym przeze mnie występują trzy charakterystyczne pasma w zakresie przesuniętym w stronę wyższych energii w porównaniu z głównym zakresem absorpcji wiązań NH. Chodzi o tryplet 3393 cm^{-1} , 3380 cm^{-1} oraz 3369 cm^{-1} . W tym zakresie DeGraffenreid zaobserwowała tylko jeden sygnał 3369 cm^{-1} o średniej intensywności.

Pojawienie się słabych sygnałów NH przy dużych liczbach falowych jest zastanawiające. Obecność w widmie trzech blisko leżących pasm świadczy o trzech możliwych drganiach NH, czyli o trzech wiązaniach N–H w cząsteczce. Cząsteczka dająca te trzy pasma jest w pewnym stopniu zdeformowana w sieci krystalicznej, dzięki czemu następuje rozszczepienie drgania (gdyby cząsteczka była symetryczna, obserwowaloby się tylko jedno, wzmocnione pasmo). Tryplet jest położony pomiędzy zakresem drgań NH grupy amidoboranowej ($3200\text{--}3350\text{ cm}^{-1}$) a drganiami NH charakterystycznymi dla amoniaku (3444 cm^{-1}). Energia wiązania N–H jest zatem większa niż

w grupie amidowej, ale mniejsza niż w cząsteczce wolnego amoniaku. Sygnał położony przy tak dużych liczbach falowych może pochodzić od cząsteczki NH_3 słabo związanej z inną grupą. Dzięki temu dodatkowemu oddziaływaniu wiązania N–H mogą ulec osłabieniu (obniżenie energii drgań), a geometria cząsteczki NH_3 – deformacji (rozszczenie sygnałów obserwowanych w widmie IR).

W publikacji z 2009 roku¹²⁷ zasugerowaliśmy, że źródłem trypletu może być jon kompleksowy $[\text{NaNH}_3]^+$. Ten jon miałby powstawać podczas syntezy amidoboranu sodu w wyniku reakcji ubocznej pomiędzy NaAB a borazanem, prowadzącej do powstania „formy jonowej”¹⁸⁰ $[\text{NaNH}_3]^+[\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3]^-$ (patrz Rozdział 3.4). Wiązania N–H w takim jonie $[\text{NaNH}_3]^+$ powinny być słabsze niż w cząsteczce wolnego amoniaku, ponieważ stworzenie dodatkowego wiązania zmniejsza gęstość elektronową na centralnym atomie azotu. Z kolei wiązania te są silniejsze niż w grupie amidoboranowej, gdzie atom azotu tworzy bardzo silne wiązanie B–N z atomem boru, co jeszcze bardziej zmniejsza gęstość ładunku na atomie azotu. Z tego powodu wiązania N–H w grupie amidowej są słabsze niż w cząsteczce wolnego amoniaku. W 2011 roku ukazała się rozprawa doktorska Evansa, który otrzymał związek o wzorze $\text{Na}^+[\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3]^-$, potwierdzając tworzenie kationów $[\text{NaNH}_3]^+$ (patrz Rozdział 1.9.)¹⁶⁹.

Przeprowadziłem również pomiary ^1H NMR i ^{11}B NMR dla NaAB w deuterowanym THF- d_8 (Rysunek 34)¹²⁷. W borowym widmie rezonansowym zaobserwowałem charakterystyczny kwartet o przesunięciu chemicznym $-20,94$ ppm i stałej sprzężenia 86 Hz oraz odpowiadający mu kwartet w widmie protonowym o przesunięciu chemicznym $+1,484$ ppm i stałej sprzężenia 85 Hz. Podobne wartości przesunięć chemicznych uzyskałem z pomiarów NMR w ciele stałym: $-20,5$ ppm w rezonansie borowym oraz $+2,6$ ppm w rezonansie protonowym.



Rysunek 34. Porównanie widm ^{11}B NMR amidoboranu sodu zmierzonych w roztworze THF- d_8 oraz w ciele stałym (25°C). Dla porównania – widmo ^{11}B NMR borazanu w roztworze THF- d_8 (25°C).

3.1.4. Rozkład termiczny

W literaturze można znaleźć informacje, że amidoboran sodu rozkłada się egzotermicznie w temperaturze około 75–100°C z wydzielaniem wodoru. Reakcja rozkładu NaAB jest opisywana równaniem:



Rozkładowi temu towarzyszy spadek masy układu o około 6–9%. W literaturze wskazano również na niekorzystną termodynamikę rozkładu NaAB, która nie pozwala na jego późniejszą regenerację za pomocą gazowego wodoru pod zwiększonym ciśnieniem¹²⁸.

Podczas swoich badań nad rozkładem termicznym NaAB zaobserwowałem dwa nieopisane wcześniej zjawiska: wydzielanie obok wodoru znacznych ilości amoniaku oraz szeroki endotermiczny sygnał w temperaturze około 50°C poprzedzający proces rozkładu. Ten sygnał endotermiczny mylnie przypisywany był wcześniej topnieniu próbki NaAB, które według moich obserwacji następuje dopiero w temperaturze około 85°C. Obie te obserwacje opisałem w publikacji z 2009 roku w *Journal of Materials Chemistry*¹²⁷. Dopiero od czasu mojej publikacji zaczęto zwracać uwagę na emisję amoniaku ze związków amidoboranowych, a inni autorzy również zaobserwowali wydzielanie amoniaku podczas rozkładu amidoboranu sodu^{130,133}.

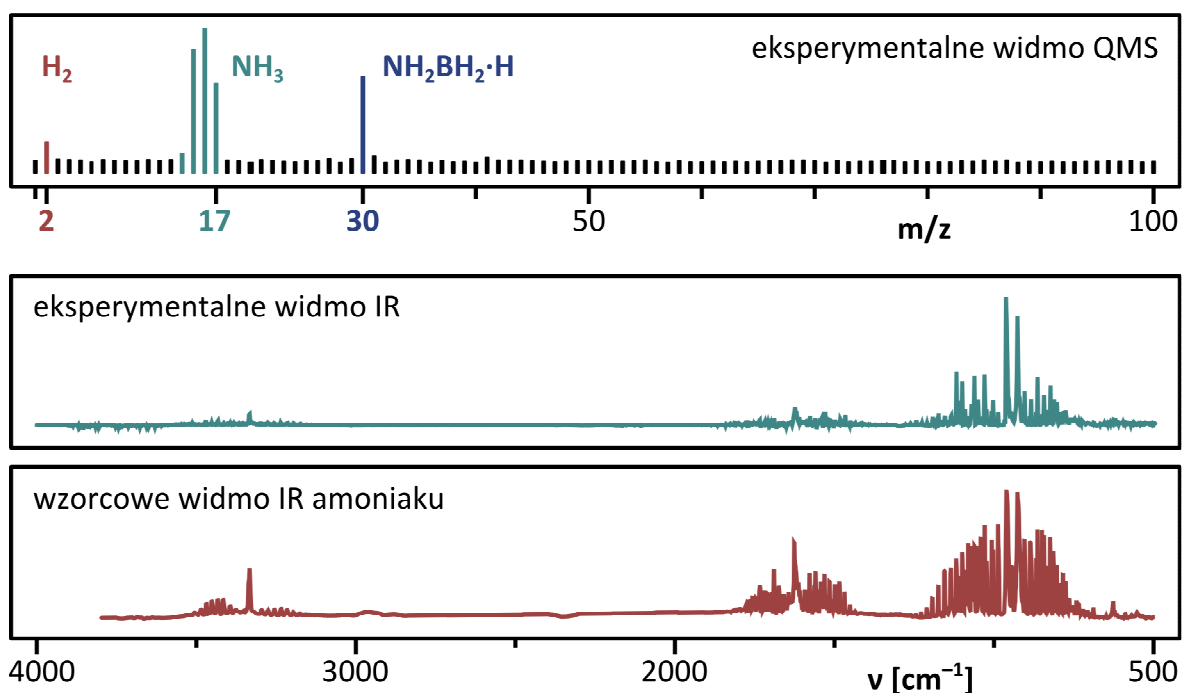
3.1.4.1. TGA/DSC/MS – wydzielanie wodoru i amoniaku jako dwa niezależne procesy

Rozkład amidoboranu sodu jest złożonym procesem, w którym równolegle zachodzi kilka reakcji chemicznych. Obok wydzielania wodoru (na skutek rekombinacji protonowych i wodorkowych atomów wodoru) biegną procesy odpowiedzialne za wydzielanie amoniaku.

Bezpośrednia analiza składu gazu metodą spektrometrii mas oraz gazowej spektroskopii absorpcyjnej IR nie pozostawia wątpliwości. Widmo IR gazu desorbowanego przez NaAB zgadza się z widmem wzorcowym amoniaku. W widmie MS są obecne sygnały 14, 15, 16 i 17 o profilu charakterystycznym dla amoniaku (Rysunek 35).

W gazie desorbowanym przez NaAB podczas rozkładu termicznego zidentyfikowałem oprócz amoniaku oczywiście wodór ($m/z = 2$) oraz protonowany lotny analog etylenu: $\text{NH}_2\text{BH}_2\cdot\text{H}^+$ ($m/z = 30$). Stosunek intensywności sygnału 2 do sygnału 17 w widmie masowym nie oddaje jednak rzeczywistego stosunku molowego w mieszaninie gazów. Wodór jest słabo wykrywany metodą MS względem wykrywalności cząsteczek amoniaku, ponieważ przekrój czynny na jonizację cząsteczki wodoru ($1,021 \text{ Å}^2$ dla 70 eV) jest mniejszy niż przekrój czynny na jonizację cząsteczki amoniaku ($3,036 \text{ Å}^2$ dla 70 eV)¹⁸¹.

Kolejnym dowodem na wydzielanie amoniaku były wyniki analizy pierwiastkowej stałego produktu rozkładu NaAB – zawartość azotu w próbce była mniejsza od zawartości obliczonej teoretycznie przy założeniu wydzielania się jedynie wodoru (Tabela 6).



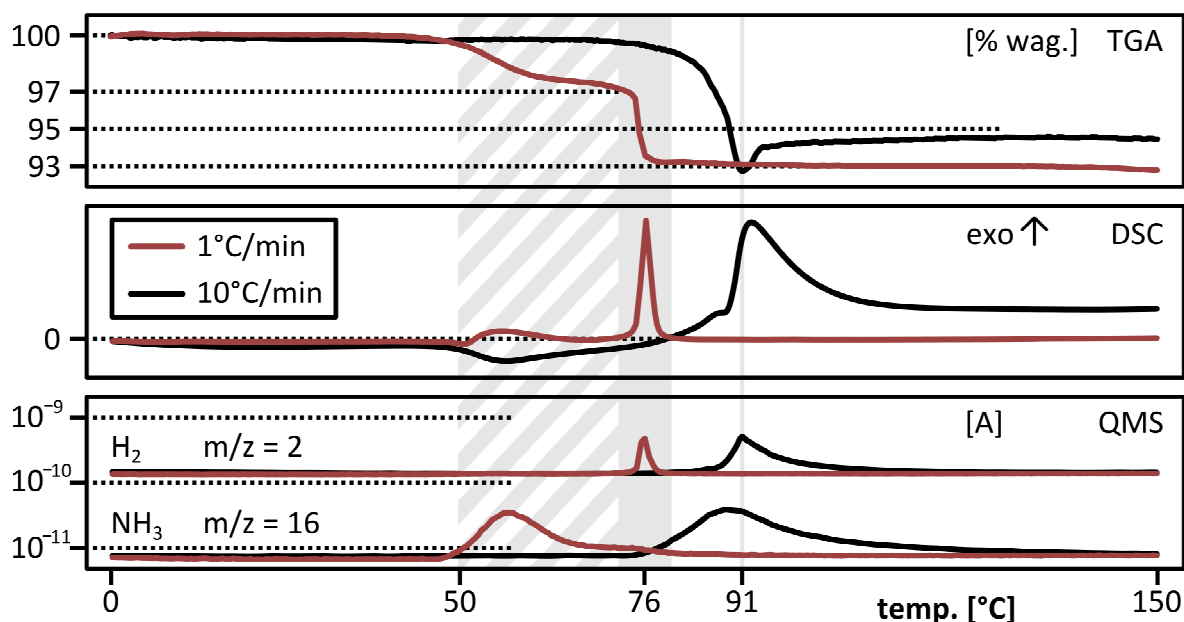
Rysunek 35. Wyniki analizy składu gazu desorbowanego przez NaAB w czasie ogrzewania do 100°C: eksperymentalne widmo masowe oraz widmo IR¹²⁷. Dla porównania – wzorcowe widmo IR gazowego amoniaku¹⁸¹.

Tabela 6. Wyniki pomiaru składu pierwiastkowego świeżo otrzymanego amidoboranu sodu oraz próbek ogrzanych do 110°C oraz 250°C¹²⁷. Dla porównania przedstawiłem wartości obliczone teoretycznie przy założeniu wydzielania tylko czystego wodoru.

	NaAB 25°C		NaAB 110°C		NaAB 250°C	
	teoria	eksperyment	teoria	eksperyment	teoria	eksperyment
H	9,4%	8,7%	5,9%	6,7%	2,0%	2,8%
N	26,4%	24,4%	27,5%	23,9%	28,6%	23,8%
C	0%	0,13%	0%	0,13%	0%	0,13%

Zbadałem termograwimetrycznie proces rozkładu amidoboranu sodu. Sprawdziłem, że szybkość ogrzewania próbki ma duży wpływ na profil jej rozkładu. Przekonałem się wówczas, że wydzielanie wodoru i amoniaku z próbek NaAB to dwa niezależne procesy chemiczne.

Chciałem więc sprawdzić, jaka jest równowagowa temperatura desorpcji wodoru i amoniaku z NaAB. Im mniejsza jest bowiem szybkość ogrzewania próbek, tym bardziej można się zbliżyć do stanu równowagowego, więc procesy przebiegają w niższej temperaturze, bliżej temperatury równowagowej. Im szybszy jest wzrost temperatury, tym bardziej badany układ oddala się od warunków równowagowych. Dotyczy to szczególnie procesów o powolnej kinetyce, które przy szybkim ogrzewaniu zachodzą w temperaturach dużo wyższych niż podczas wolnego ogrzewania.



Rysunek 36. Rozkład termiczny amidoboranu sodu w temperaturze do 150°C. Porównanie eksperymentów termogravimetrycznych prowadzonych z prędkością ogrzewania 10°C/min (czarna linia) i 1°C/min (czerwona linia): TGA, DSC oraz profile QMS wydzielanego wodoru i amoniaku. Zakres wydzielania wodoru w pomiarze 1°C/min zaznaczono szarym polem, zakres wydzielania amoniaku – polem kreskowanym.

Podczas pomiarów z prędkością ogrzewania 10°C/min zaobserwowałem na krzywej DSC szeroki sygnał endotermiczny w zakresie temperatur 50–65°C. Z całą pewnością nie jest to proces topnienia próbki, który zachodzi w wyższej temperaturze. Następnie w około 75°C NaAB zaczyna się rozkładać. Rozkład początkowo jest powolny, wydzielają się niewielkie ilości amoniaku, a proces jest lekko egzotermiczny. Ze wzrostem temperatury szybkość rozkładu oraz jego egzotermiczność rosną. W temperaturze około 85°C próbka NaAB topi się, czemu towarzyszy mały sygnał (względnie) endotermiczny, nakładający się na egzotermiczny pik rozkładu. Temperaturę topnienia potwierdziłem, prowadząc eksperyment w szkle laboratoryjnym i obserwując zachowanie próbki. Topnienie próbki znacząco przyspiesza jej rozkład – zaczyna się wydzielать gaz, a masa próbki bardzo szybko spada o 5–7%. Wydzielanie amoniaku zachodzi w temperaturze 75–100°C, a wydzielanie wodoru w temperaturze 85–100°C (Tabela 7, Rysunek 36).

Podczas całego procesu rozkładu (75–120°C) wydzielają się ciepła o wartości około 14,8 kJ/mol NaAB (0,28 kJ/g NaAB). Można podać jedynie całkowitą ilość wydzielonego ciepła, ponieważ procesy wydzielania wodoru i amoniaku zachodzą równolegle w podobnym zakresie temperatur; trudno jest oszacować wkład każdego z tych procesów osobno.

Produktem rozkładu termicznego NaAB jest śnieżnobiałe ciało stałe. Kolor produktu jest wyraźnie bielszy od barwy niedogrzanego amidoboranu sodu, a jego konsystencja do złudzenia przypomina beż. Produkt można utrzymać na proszek, który jest bardzo lekki i łatwo się elektryzuje. Gwałtownie reaguje z wodą, często w tej reakcji dochodzi do samozapłonu.

Tabela 7. Porównanie efektów cieplnych rozkładu amidoboranu sodu.

	1°C/min		10°C/min	
proces endotermiczny	45–51°C	+0,3 kJ/mol	55–75°C	+2,4 kJ/mol
rozkład termiczny	50–81°C	–14,8 kJ/mol	75–100°C	–14,8 kJ/mol
wydzielanie NH ₃	50–81°C	–4,2 kJ/mol	75–100°C	<i>brak danych</i>
wydzielanie H ₂	71–81°C	–10,6 kJ/mol	85–100°	<i>brak danych</i>

Eksperyment termograwimetryczny prowadzony przy prędkości ogrzewania 1°C/min dał nieco inne wyniki (Rysunek 36, Tabela 7). Podczas wolniejszego ogrzewania wydzielanie amoniaku rozpoczyna się w temperaturze o ponad 30°C niższej niż wydzielanie wodoru. Oznacza to, że desorpcja amoniaku i wodoru to dwa niezależne procesy zachodzące z różną szybkością i w różnych temperaturach¹⁸². Jedynie na skutek zbyt szybkiego ogrzewania próbek obserwowałem nałożenie się tych procesów we wcześniejszym pomiarze.

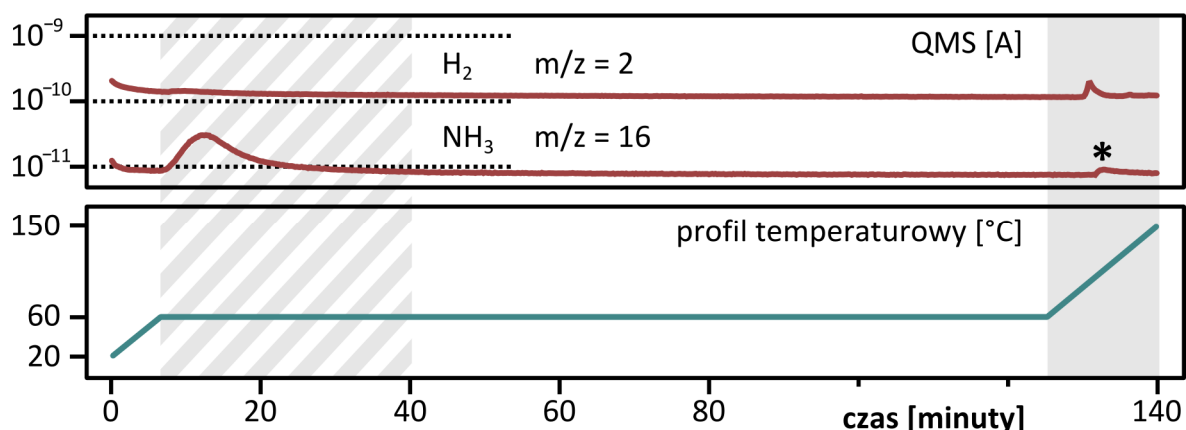
Podczas ogrzewania z prędkością 1°C/min amoniak jest uwalniany w reakcji egzotermicznej (50–81°C; –4,2 kJ/mol), która jest bezpośrednio poprzedzona procesem nieznacznie endotermicznym (45–51°C; +0,3 kJ/mol). Można sądzić, że te procesy są ze sobą w jakimś stopniu powiązane. Jak się później okazało w izotermicznych pomiarach przewodnictwa (Rozdział 3.1.4.4.) wydzielanie amoniaku jest rzeczywiście poprzedzone innym procesem (tworzenie formy jonowej [NaNH₃]⁺[BH₃NH₂BH₃][–]).

Proces desorpcji amoniaku zachodzi aż do temperatury 80°C (około 3% spadek masy) i nakłada się z procesem wydzielania wodoru. Wydzielanie wodoru zachodzi gwałtownie dopiero w zakresie temperatur 71–81°C (–10,6 kJ/mol). Towarzyszy mu spadek masy układu o 4%. Wodór jest wydzielany w reakcji rekombinacji protonowych i wodorkowych atomów wodoru według mechanizmu zaproponowanego przez Xionga i współpracowników¹²⁵.

Na podstawie pomiarów składu pierwiastkowego oraz obserwowanego w pomiarach TGA spadku masy oszacowałem, że w temperaturze do 100°C amidoboran sodu wydziela 1 cząsteczkę wodoru na każdą jednostkę stechiometryczną NaAB – odpowiada to spadkowi masy o 3,7%. Są to wyniki zgodne z obserwacjami DeGraffenreid¹¹⁵ oraz późniejszą pracą grupy Xionga¹²⁸.



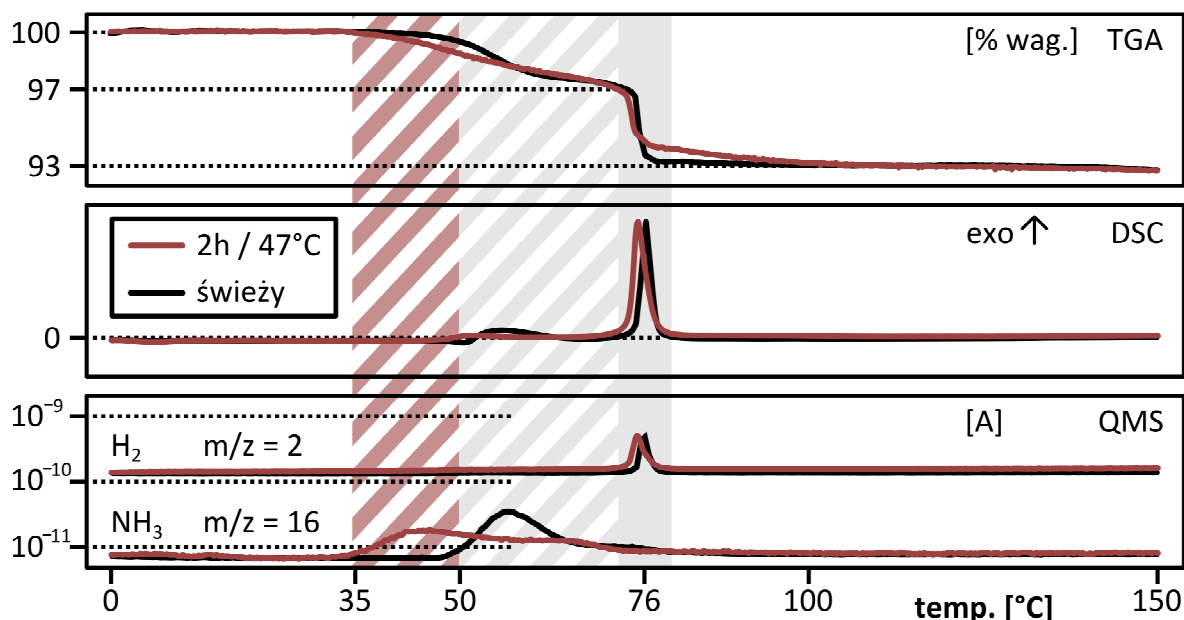
Zakresy wydzielania amoniaku i wodoru zachodzą na siebie, jednak to amoniak wydziela się w niższej temperaturze. Możliwe zatem wydawałoby się zdesorbowanie całego amoniaku z próbki amidoboranu sodu i otrzymanie materiału wydzielającego czysty wodór bez śladu amoniaku. Liczyłem, że dostatecznie długie izotermiczne wygrzewanie próbek NaAB w odpowiednio niskiej temperaturze może jednak doprowadzić do uzyskania takiego materiału.



Rysunek 37. Nieudana próba całkowitej desorpcji amoniaku z NaAB w temperaturze 60°C. Obszar wstępnego wydzielania amoniaku w 60°C zaznaczono polem paskowanym, zakres późniejszego rozkładu – polem szarym. Pik wydzielania amoniaku powyżej 60°C oznaczono gwiazdką (*).

Próby wstępnej desorpcji amoniaku w temperaturze nieprzekraczającej 70°C zakończyły się jednak niepowodzeniem. Przy zbyt krótkim czasie desorpcji część substancji wydzielającej amoniak wciąż pozostaje w próbce (Rysunek 37). Z kolei zbyt długie wstępne ogrzewanie prowadzi do całkowitego rozkładu amidoboranu sodu.

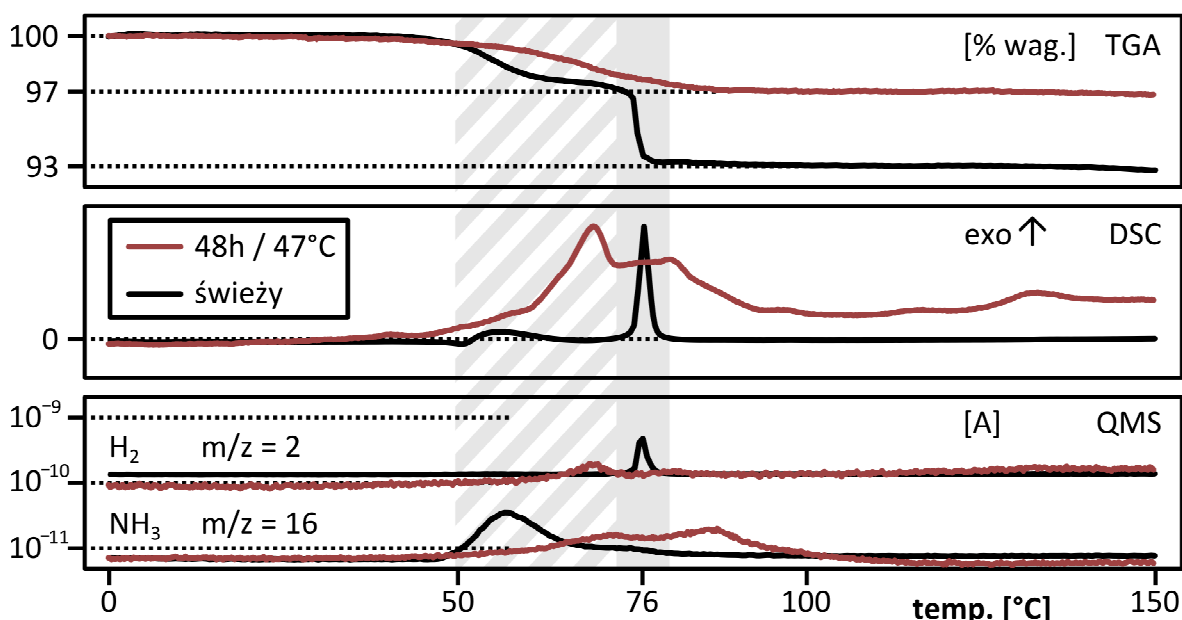
Interesujące wyniki dało porównanie próbek amidoboranu sodu poddanych wstępnemu wygrzewaniu w temperaturze 47°C. Jedną z próbek termostatowałem przez 2 godziny, drugą – przez 48 godzin. Następnie przeprowadziłem pomiary termograwimetryczne z prędkością ogrzewania 1°C/min (Rysunki 38 oraz 39).



Rysunek 38. Porównanie eksperymentów termogravimetrycznych prowadzonych z prędkością ogrzewania 1°C/min dla świeżej próbki NaAB (czarna linia) oraz dla próbki wygrzewanej wstępnie w temperaturze 47°C przez 2 godziny (czerwona linia): TGA, DSC oraz profile QMS. Zakresy wydzielania wodoru i amoniaku z próbki niewygrzewanej zaznaczono polami szarymi. Zakres wcześniejszego wydzielania amoniaku przez próbkę wygrzewaną zaznaczono kolorem czerwonym.

Próbka NaAB termostatowana w temperaturze 47°C przez 2 godziny ma bardzo podobny profil rozkładu termicznego do próbki niewygrzewanej (Rysunek 38). Obie próbki tracą taki sam całkowity procent masy (7%), wydzielając dwustopniowo amoniak (3%) i wodór (4%). Zasadnicza różnica polega na tym, że próbka wstępnie wygrzewana zaczyna wydelać amoniak już w temperaturze 35°C, czyli w temperaturze o 15°C niższej niż próbka niewygrzewana. Sam proces wydzielania amoniaku nie jest już poprzedzony sygnałem endotermicznym. Ważne jest też to, że ilość wydzielonego amoniaku z obu próbek jest taka sama (około 3% masy). Wstępne 2-godzinne ogrzewanie w 47°C znacznie ułatwiło wydzielenie amoniaku z NaAB. Dwie godziny wystarczyły aby zaszyły wstępne zmiany prowadzące do desorpcji NH₃. W próbkach nieogrzewanych zmiany te zachodzą zapewne w procesie endotermicznym (45–50°C) poprzedzającym wydzielanie NH₃.

Z kolei próbka NaAB wygrzewana wstępnie w 47°C przez 48 godzin zachowuje się w sposób całkowicie odmienny od próbki nieogrzewanej (Rysunek 39). Przez te 48 godzin termostatowania w próbce NaAB zaszyły w dużym stopniu procesy rozkładu termicznego. Podczas całego pomiaru TGA do 150°C próbka traci jedynie 3% masy (można przypuszczać, że w trakcie wygrzewania wstępnego desorpcji uległo 4% masy, ponieważ typowy spadek masy NaAB to 7%). Obserwowany profil kalorymetryczny nie zawiera już sygnału endotermicznego w temperaturze około 50°C, a wszystkie efekty cieplne są znacząco różne w porównaniu z wynikami dla niewygrzewanego NaAB. Sygnały MS wydzielania wodoru i amoniaku są dużo słabsze. Wystarczyło zatem termostatować próbki NaAB przez 48 godzin w temperaturze 47°C, aby je w znacznym stopniu rozłożyć.

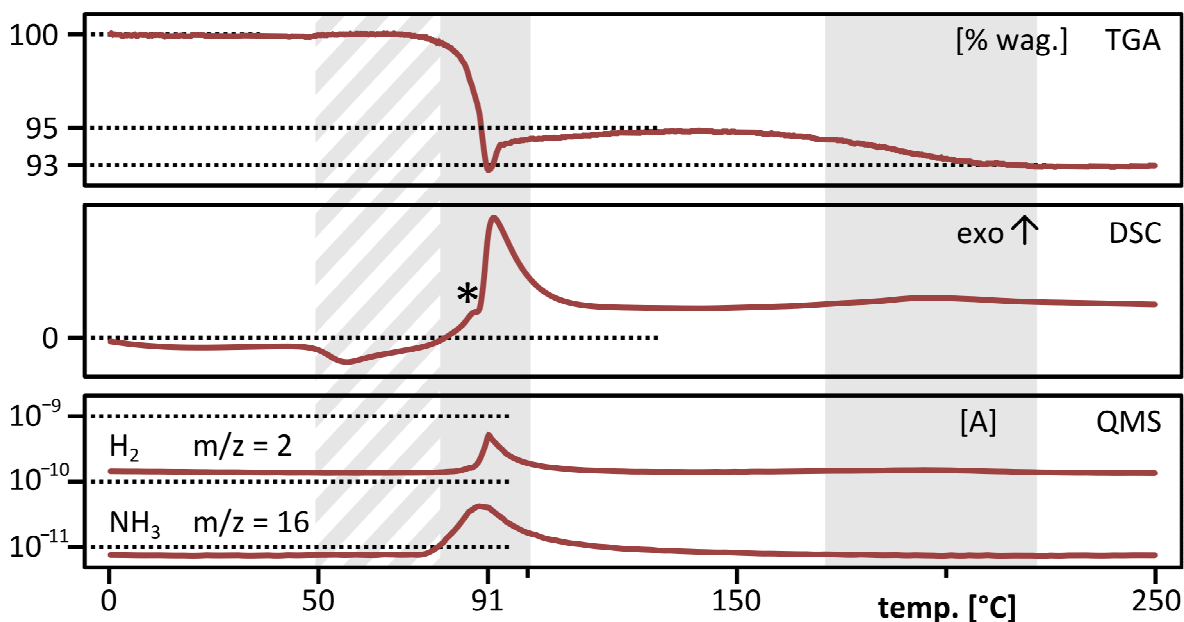


Rysunek 39. Porównanie eksperymentów termogravimetrycznych prowadzonych z prędkością ogrzewania 1°C/min świeżej próbki NaAB (czarna linia) oraz próbki wygrzewanej wstępnie w temperaturze 47°C przez 48 godzin (czerwona linia). Zakres wydzielania wodoru z próbki niewygrzewanej zaznaczono szarym polem, zakres wydzielania amoniaku – polem kreskowanym.

Zbadałem również dalszy rozkład amidoboranu sodu w temperaturach wyższych niż 150°C. Okazało się, że w zakresie 150–200°C biegnie kolejny etap rozkładu amidoboranu sodu. Na tym etapie wydzielany jest czysty wodór – nie zaobserwowałem śladów wydzielanego amoniaku. Masa układu spada o kolejne 2–4%, co oznacza, że wydziela się jedna cząsteczka wodoru na jednostkę stechiometryczną NaAB. Jest to wynik zgodny z obserwacjami innych grup badawczych. Ten etap rozkładu opisywany jest zwykle równaniem:



Produktem rozkładu termicznego w temperaturze 250°C jest białe ciało stałe o małej gęstości, które można łatwo utrzyć na sytki proszek. Produkt gwałtownie reaguje z wodą i często wówczas dochodzi do jego samozapłonu. Oznacza to, że zawartość wodoru w próbce jest nadal znaczna.



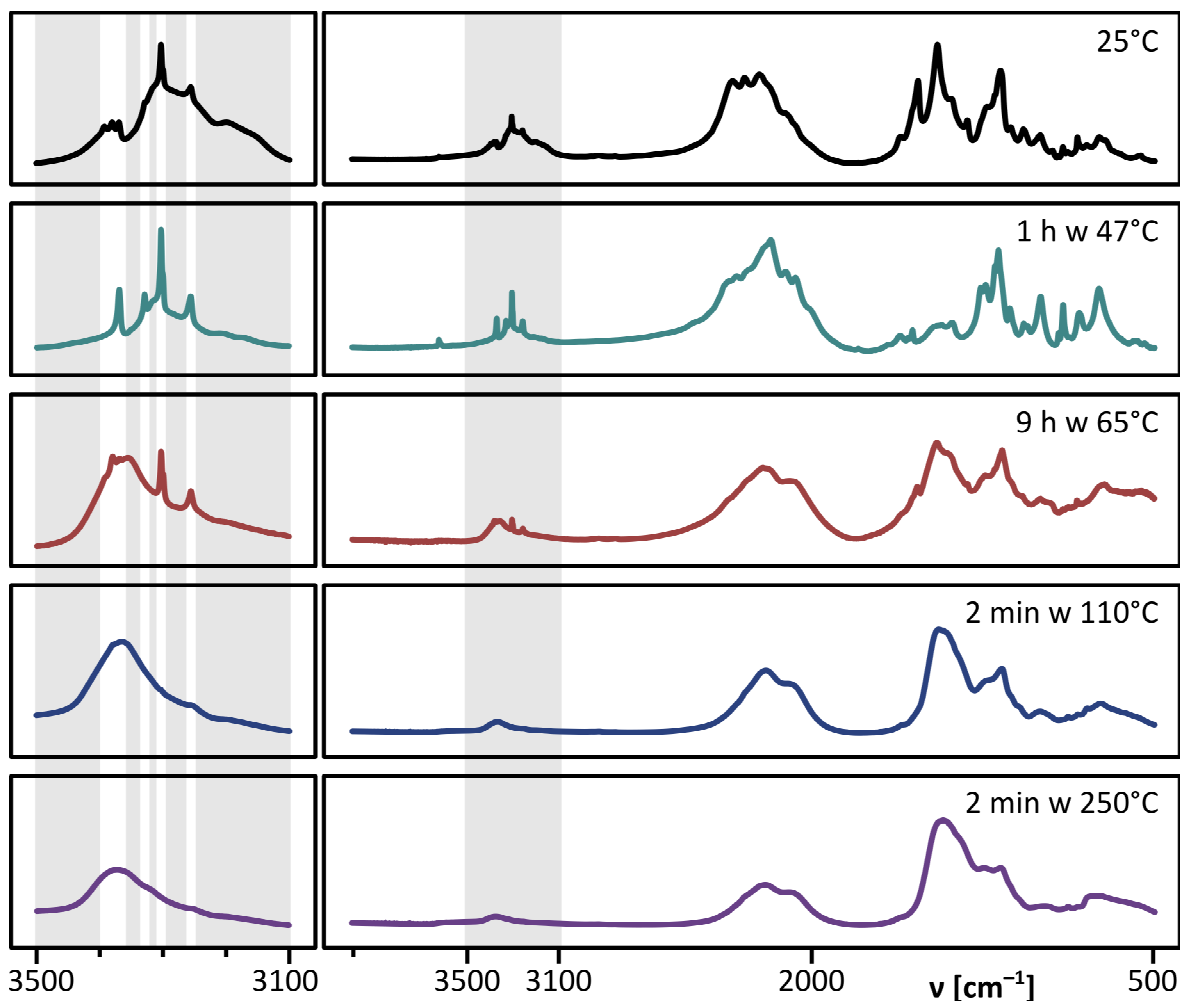
Rysunek 40. Rozkład termiczny amidoboranu sodu w temperaturze do 250°C przy szybkości ogrzewania 10°C/min: sygnał termogravimetryczny (TGA) i kalorymetryczny (DSC) oraz profile QMS wydzielanego wodoru i amoniaku. Zakres temperatur, przy którym obserwuje się ubytek masy oznaczono szarym polem, proces endotermiczny – polem kreskowanym. Topnienie próbki obserwowane jest jako małe wcięcie na krzywej DSC i zostało oznaczone gwiazdką (*).

3.1.4.2. Zmiany w widmach absorpcyjnych w podczerwieni

Zbadałem zmiany zachodzące w widmach absorpcyjnych IR amidoboranu sodu spowodowane ogrzewaniem próbki (Rysunek 41). Na podstawie pomiarów TGA/DSC/MS wytypowałem kilka zakresów temperatur, w których zachodzą interesujące mnie procesy chemiczne. Ogrzewałem więc próbki tak, by po ich ochłodzeniu móc obserwować efekty tych procesów na widmach w podczerwieni:

- 50°C – początek endotermicznego procesu, który nie jest topnieniem próbki,
- 65°C – temperatura pozwalająca zdesorbować większość NH_3 bez wydzielania H_2 ,
- 110°C – koniec pierwszego etapu rozkładu NaAB,
- 250°C – koniec drugiego etapu rozkładu NaAB.

Byłem szczególnie ciekaw, czy w proces wydzielania amoniaku w zakresie temperatur 50–65°C wywoła zmiany w pasmach pochodzących od drgań NH amidoboranu sodu.



Rysunek 41. Porównanie absorpcyjnych widm IR amidoboranu sodu ogrzanego do wybranych temperatur: 47°C (zielony), 65°C (czerwony), 110°C (niebieski), 250°C (fioletowy). Dla porównania przedstawiono widmo świeżo otrzymanego NaAB w temperaturze pokojowej (czarny). Z lewej strony na szarym polu powiększono zakres drgań NH, a białymi liniami zaznaczono pasma NH amidoboranu sodu.

Widmo IR amidoboranu sodu ogrzewanego przez 1 godzinę w temperaturze 47°C tylko nieznacznie różni się od widma nieogrzewanej próbki. Główne zmiany dotyczą zakresu drgań rozciągających NH. Zanikają dwa piki (3393 cm^{-1} oraz 3380 cm^{-1}) charakterystycznego trypletu, a trzeci pik (3369 cm^{-1}) znacząco zyskuje na intensywności, przypominając widmo NaAB DeGraffenreid¹¹⁵. Wzrost intensywności pasma 3369 cm^{-1} może świadczyć o postępującym rozkładzie formy jonowej $[\text{NaNH}_3]^+[\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3]^-$ zawierającej jony $[\text{NaNH}_3]^+$ dające tryplet (3393 cm^{-1} , 3380 cm^{-1} , 3369 cm^{-1} ; patrz Rozdział 3.1.3.). Produktem rozkładu formy jonowej jest faza trygonalna $\text{Na}^+[\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3]^-$ opisana przez Evansa (patrz Rozdział 1.9.). Zmiany zachodzą również w zakresie drgań rozciągających BH, gdzie widmo upodabnia się do tego przedstawionego przez DeGraffenreid. Zanikają też niektóre pasma zginające NH (szczególnie 1608 cm^{-1}).

W 110°C NaAB ulega rozkładowi termicznemu. Zmiany w jego widmie IR są olbrzymie – zanikają poszczególne pasma i pozostają jedynie szerokie sygnały o obniżonej intensywności w zakresach drgań NH i BH. Najsilniejszym sygnałem staje się pasmo rozciągające BN, które również ulega zmianom: znacznemu poszerzeniu i lekkiemu przesunięciu w stronę mniejszych liczb falowych (z 1448 cm^{-1} do 1444 cm^{-1}). Zanik wąskich pasm świadczy o polimeryzacji próbki. Spadek intensywności pasm NH i BH świadczy o zmniejszeniu ilości wiązań bor-wodór i azot-wodór, co znakomicie koreluje się z obserwowanym wydzielaniem wodoru i amoniaku. Obecność drgań zginających BH (1168 cm^{-1}) świadczy o obecności przynajmniej dwóch atomów wodoru przy atomie boru w grupach amidoboranowych.

Bardzo ciekawe wyniki dał eksperyment wygrzewania NaAB w temperaturze 65°C przez 9 godzin. Widmo takiej próbki jest bardzo zbliżone do widma próbki rozłożonej w 110°C. Widoczne są jednak słabe pojedyncze pasma nierozłożonego jeszcze NaAB. Oznacza to, że dostatecznie długie ogrzewanie NaAB w 65°C pozwala na jego prawie całkowite rozłożenie z wydzielaniem wodoru i amoniaku (podobne wnioski wyciągnąłem na podstawie 48-godzinnej izotermicznej próby desorpcji amoniaku z próbek NaAB, Rozdział 3.1.4.1., Rysunek 39).

Ogrzanie amidoboranu sodu do 250°C skutkuje wydzieleniem drugiej cząsteczki wodoru z każdej grupy amidoboranowej. Spadek intensywności drgań NH i BH świadczy o wydzieleniu kolejnej cząsteczki wodoru, a zanik pasma zginającego BH (1168 cm^{-1}) świadczy o obecności tylko jednego atomu wodoru przy atomie boru – w układzie pozostaje zatem jeden atom wodoru na jednostkę stechiometryczną. Najsilniejszym sygnałem w całym widmie IR jest pasmo BN tworzącego się azotku boru.

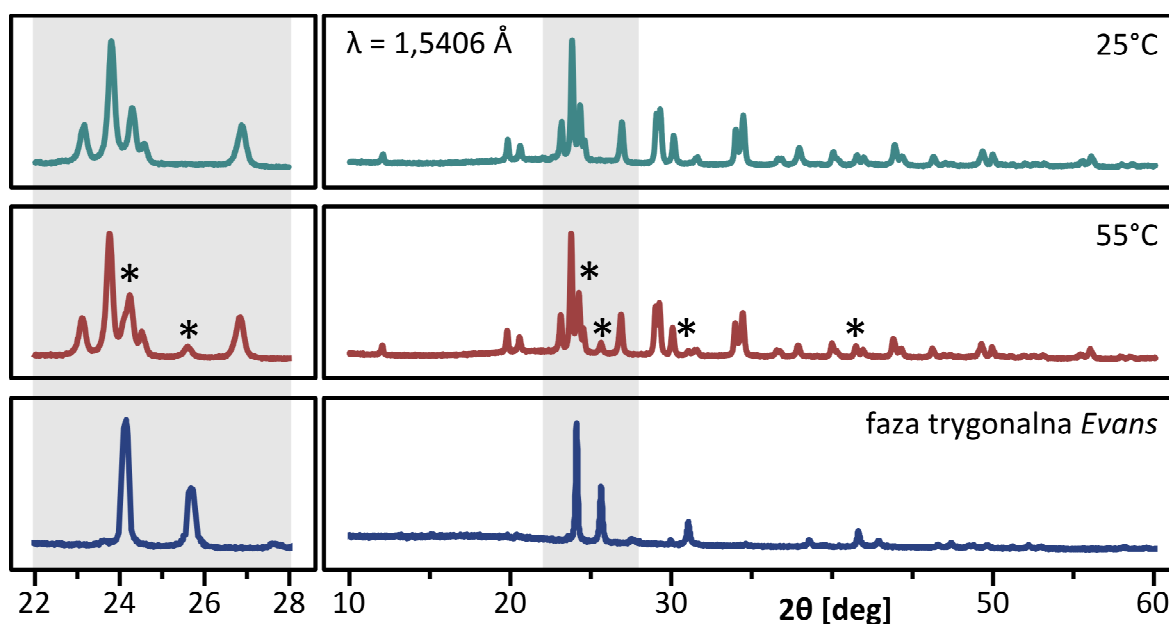
3.1.4.3. Amorfizacja próbek

Metodą XRD zbadałem próbki amidoboranu sodu poddane ogrzewaniu. Chciałem sprawdzić, jak odnoszą się zmiany obserwowane w widmach absorpcyjnych w podczerwieni do zmian struktury krystalicznej NaAB. Spodziewałem się zaobserwować refleksy pochodzące od formy jonowej $[\text{NaNH}_3]^+[\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3]^-$ lub od fazy trygonalnej Evansa $\text{Na}^+[\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3]^-$ (czyli po wydzieleniu amoniaku)¹⁶⁹ oraz od produktów rozkładu termicznego NaAB powyżej 110°C. Na podstawie zmian w widmach IR wytypowałem trzy temperatury:

- 50°C – zmiany w widmach IR oraz proces endotermiczny w pomiarach TGA/DSC,
- 110°C – koniec pierwszego etapu rozkładu NaAB,
- 250°C – koniec drugiego etapu rozkładu NaAB.

Pomiary referencyjne prowadziłem dla nieogrzewanych próbek NaAB. Zaobserwowałem, że zawierają one różną ilość trygonalnej fazy Evansa¹⁶⁹. Próbki zbadane szybko po syntezie mają zwykle mniejszą zawartość fazy trygonalnej. Zawartość fazy Evansa w próbkach NaAB rośnie w miarę upływu czasu od syntezy.

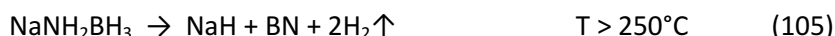
W temperaturze 55°C zaobserwowałem pojawianie się większej ilości fazy $\text{Na}^+[\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3]^-$. Oznacza to, że proces przegrupowania do fazy trygonalnej Evansa (obserwowany podczas mielenia jako reakcja uboczna) zachodzi również podczas ogrzewania próbki (Rysunek 42). W 2009 roku zasugerowałem, że obserwowany w pomiarach TGA/DSC sygnał endotermiczny w temperaturze około 50°C może odpowiadać właśnie temu przegrupowaniu¹²⁷. Evans stwierdził, że do syntezy $\text{Na}^+[\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3]^-$ należy ogrzać mieszaninę borazanu i NaAB do około 50°C¹⁶⁹.



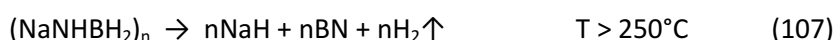
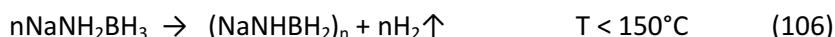
Rysunek 42. Porównanie dyfraktogramów świeżo otrzymanego amidoboranu sodu oraz próbki ogrzanej do 55°C. Dla porównania – dyfraktogram soli sodowej $[\text{Na}]^+[\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3]^-$, czyli fazy trygonalnej Evansa¹⁶⁹. Refleksy pochodzące od fazy trygonalnej zostały oznaczone gwiazdkami (*).

Produkty rozkładu amidoboranu sodu w temperaturach 110°C i 250°C są amorficzne (Rysunek 43). Jedyną substancją krystaliczną w badanym układzie jest wodorek sodu, którego niewielką obecność stwierdziłem również w nieogrzewanych próbkach NaAB zbadanych tuż po jego syntezie.

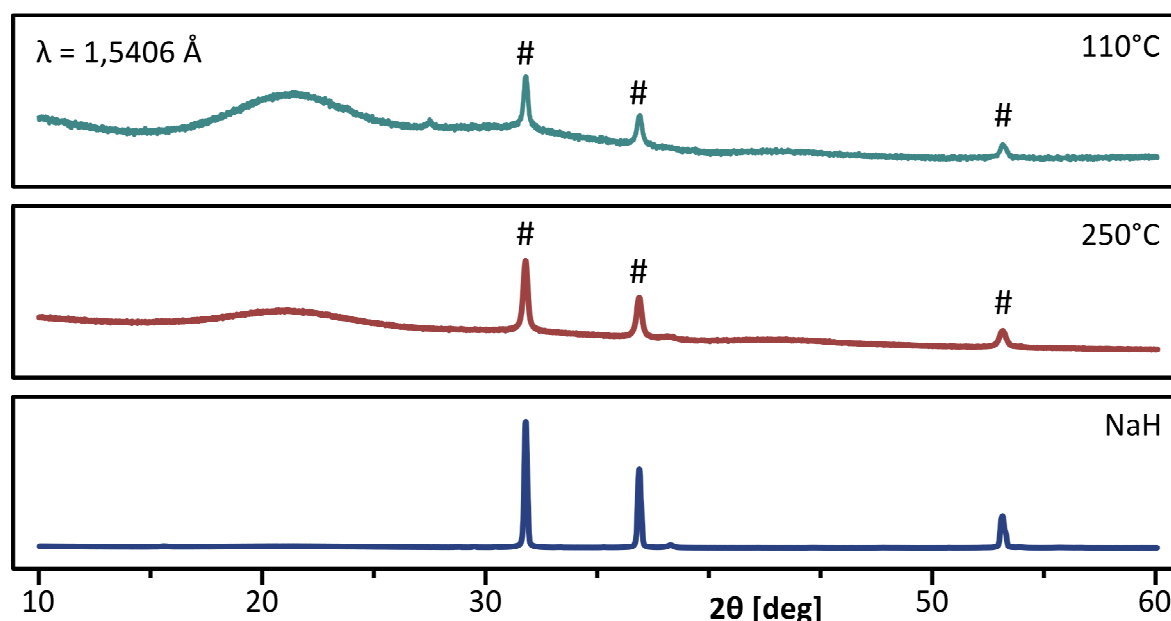
Obecność wodoru sodu jako jedynej substancji krystalicznej w produkcie rozkładu NaAB może być tłumaczona dwojako. Najprostszym wyjaśnieniem jest stwierdzona wcześniej niepełna konwersja substratów podczas syntezy NaAB. Wówczas wodorek sodu po prostu pozostaje nieprzereagowany w próbce NaAB podczas procesu jej rozkładu. Drugiego wyjaśnienia dostarczyły grupy Xionga¹²⁸ oraz Shimody¹³⁰. Xiong zaobserwował obecność wodoru sodu w produktach rozkładu NaAB. Shimoda przeprowadził badania ²³Na NMR w szerokim zakresie temperatur i stwierdził odtwarzanie wodoru sodu w reakcji rozkładu NaAB. Zaproponowano wówczas nowy zapis reakcji całkowitego rozkładu amidoboranu sodu (bez uwzględnienia procesu wydzielania amoniaku) prowadzący do wodoru sodu, amorficznego azotku boru oraz gazowego wodoru:



W pierwszym etapie rozkładu NaAB wydzielą się cząsteczka wodoru oraz powstaje produkt polimeryczny, z którego następnie wydzielą się druga cząsteczka wodoru:



Zapis ten odbiega od równania zaproponowanego pierwotnie przez Xionga i współpracowników, którzy zakładali tworzenie się produktu polimerycznego NaNBH¹²⁵.



Rysunek 43. Porównanie dyfraktogramów amidoboranu sodu ogrzanego do wysokich temperatur (110°C i 250°C). Dla porównania – dyfraktogram wodoru sodu. Refleksy NaH na dyfraktogramach próbek rozłożonego NaAB oznaczono krzyżykami (#).

3.1.4.4. Pomiary przewodnictwa

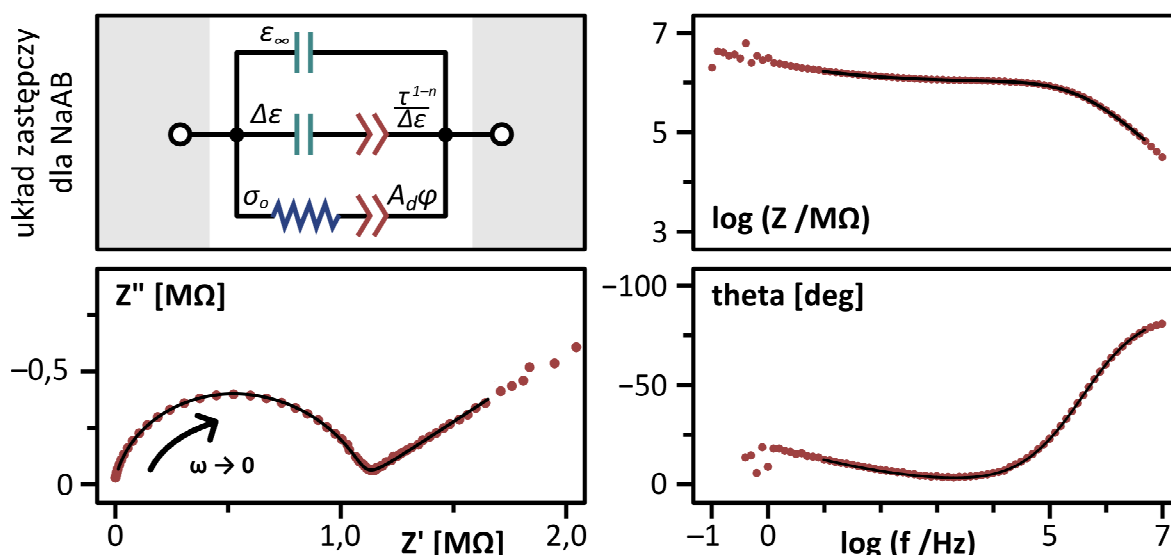
W celu zbadania ruchliwości kationów metali w amidoboranych metali alkalicznych przeprowadziłem wspólnie z dr. Rafałem Jurczakowskim pomiary przewodnictwa tych związków. Spodziewałem się zaobserwować największe przewodnictwo jonowe dla próbek zawierających kationy litu, czyli dla LiAB oraz NaLi(AB)₂, ponieważ sole litu często wykazują dość dobre przewodnictwo jonowe ze względu na dużą ruchliwość stosunkowo małych kationów Li⁺. Próbkami amidoboranu sodu i borazanu miały być próbkami referencyjnymi, ponieważ należą do tej samej klasy związków, a nie zawierają jonów Li⁺. Omówienie przewodnictwa LiAB oraz NaLi(AB)₂ znajduje się odpowiednio w rozdziałach 3.2.4.4. oraz 3.3.5.4. W niniejszym rozdziale przedstawię porównanie właściwości elektrycznych amidoboranu sodu i borazanu. Właściwości dielektryczne żadnego z tych związków nie były dotychczas opisane w literaturze.

Na rysunkach 44 i 45 przedstawiłem widma impedancyjne próbek NaAB i borazanu uzyskane przy zastosowaniu komory pomiarowej własnej konstrukcji (patrz rozdział 2.6.3.). Są to przykładowe wyniki uzyskane w temperaturze 22°C dla NaAB oraz w temperaturze 85°C dla borazanu. Impedancję tych próbek przedstawiłem na wykresach Nyquista, wykresach Bodego – modułu impedancji, oraz wykresach Bodego – kąta fazowego.

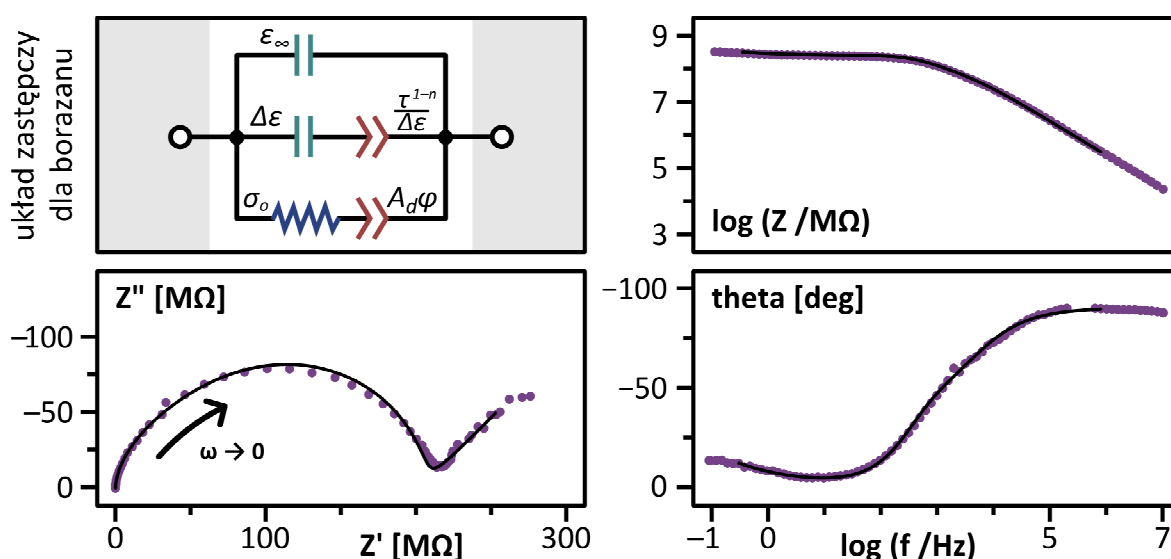
Na wykresach Nyquista dla obu próbek zaobserwowałem tworzenie charakterystycznego półkola zakończonego linią prostą nachyloną pod kątem około 45° względem osi Z'. Taki kształt wykresu Nyquista jest typowy dla przewodników jonowych¹⁸³. Świadczy o tym rejon niskich częstotliwości, gdzie widmo przyjmuje kształt linii prostej na skutek blokowania jonów na okładkach elektrod. O jonowym charakterze przewodnictwa próbek świadczy również analiza modułu elektrycznego, $M^* = M'(\omega) + jM''(\omega) = 1 / [\epsilon^*(\omega)]$ (Rysunek 46)⁷⁸. Charakterystyczne maksimum części urojonej modułu (M'') przy wysokich częstotliwościach obrazuje szybkość relaksacji jonów odpowiadających za przewodnictwo próbki. Należy podkreślić, że wraz ze wzrostem temperatury obserwuje się przesunięcie pików w stronę wyższych częstotliwości. Takie zachowanie obserwuje się dla wszystkich przewodników jonowych¹⁸⁴.

W celu wyznaczenia parametrów elektrycznych badanych układów do obwodu zastępczego modelu Cole-Cole (Rysunek 27) opisanego w Rozdziale 2.5.1. wprowadzono dodatkową gałąź opisującą przewodnictwo jonowe próbki (Rysunki 44 i 45). Opornik elektryczny w tej gałęzi obrazuje opór rzeczywisty badanej próbki. Element stałofazowy (CPE) połączony za opornikiem obrazuje część widma impedancyjnego, którą stanowi prosta nachylona pod kątem około 45° (impedancja Warburga). W tym przypadku element stałofazowy opisuje zjawisko dyfuzji jonów oraz ich blokowanie na okładkach elektrod. Jony są jedynym nośnikiem ładunku w próbkach amidoboranu sodu.

Parametry elektryczne badanych układów zostały wyznaczone przez dopasowanie impedancji obwodu zastępczego do danych eksperymentalnych przy wykorzystaniu programu CNLS (ang. *Complex Nonlinear Least Squares*). Wynik tego dopasowania zaznaczyłem linią ciągłą na rysunkach 44 i 45, a wyznaczone parametry wyszczególniłem w podpisie pod rysunkami.

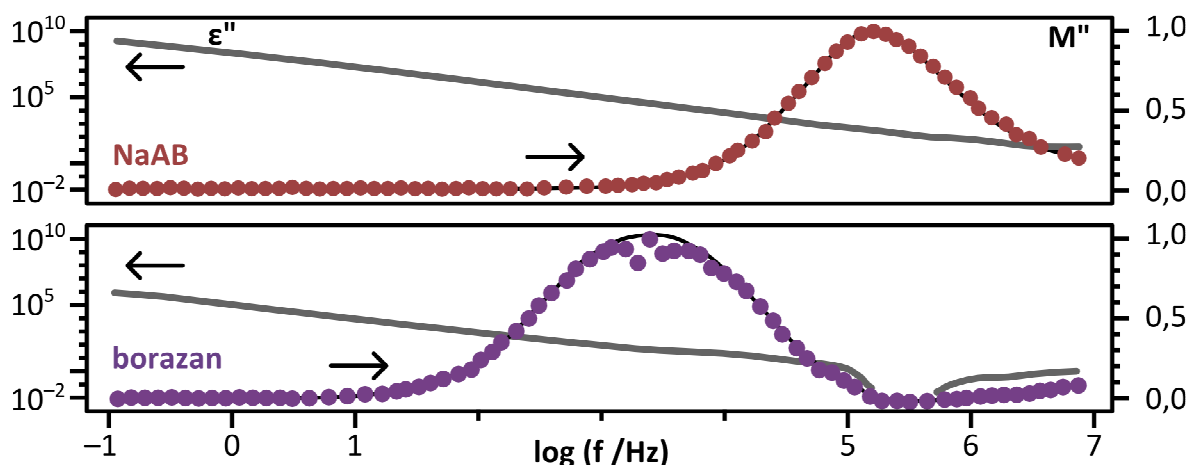


Rysunek 44. Wykres Nyquista w przestrzeni zespolonej, wykres Bodego – modułu impedancji oraz wykres Bodego – kąta fazowego dla amidoboranu sodu w temperaturze 22°C. Na wykresie Nyquista oznaczono kierunek spadku częstotliwości. W lewym górnym rogu przedstawiono układ zastępczy o parametrach: $\epsilon_{\infty} = 4,03 \pm 0,02$; $\Delta\epsilon = 9,5 \pm 0,4$; ($\epsilon_s = 13,5 \pm 0,4$); $\tau_n = (2,6 \pm 0,6) \times 10^{-6}$ s; $n = 0,41 \pm 0,01$; $\sigma_0 = (9,43 \pm 0,03) \times 10^{-6}$ S/cm; $A_d = 42 \pm 1$ μFcm^{-2} ; $\varphi = 0,37 \pm 0,04$. Punkty reprezentują dane eksperymentalne, a linie – wynik dopasowania modelu zastępczego.



Rysunek 45. Wykres Nyquista w przestrzeni zespolonej, wykres Bodego – modułu impedancji oraz wykres Bodego – kąta fazowego dla borazanu w temperaturze 85°C. Na wykresie Nyquista oznaczono kierunek spadku częstotliwości. W lewym górnym rogu przedstawiono zastosowany układ zastępczy o parametrach: $\epsilon_{\infty} = 7,40 \pm 0,04$; $\Delta\epsilon = 11,0 \pm 0,4$; ($\epsilon_s = 18,4 \pm 0,4$); $n = 0,27 \pm 0,02$; $\tau_n = (1,6 \pm 0,4) \times 10^{-4}$ s; $\sigma_0 = (4,91 \pm 0,02) \times 10^{-9}$ S/cm; $A_d = 1,56 \pm 0,05$ μFcm^{-2} ; $\varphi = 0,5$. Punkty reprezentują dane eksperymentalne, a linie – wynik dopasowania modelu zastępczego.

Wiadomo, że w odpowiednio wysokiej temperaturze (około 85°C) borazan przechodzi do jonowej formy DADB, $[\text{NH}_3\text{BH}_2\text{NH}_3]^+[\text{BH}_4]^-$ ¹¹¹. Z moich pomiarów wynika, że poniżej temperatury przejścia borazan jest izolatorem elektrycznym o niemierzalnie dużym oporze (powyżej 10 GΩ·cm)⁷⁸. Dlatego przewodnictwo borazanu można skorelować z powstawaniem formy DADB.



Rysunek 46. Porównanie wykresów części urojonej modułu elektrycznego ($M'' = 1/\epsilon''$), M'' (kropki, prawa oś rzędnych) oraz części urojonej stałej dielektrycznej ϵ'' (szara linia ciągła, lewa oś rzędnych) w funkcji logarytmu częstotliwości dla amidoboranu sodu (u góry) oraz borazanu (na dole). Odpowiednie osie zaznaczono strzałkami. Wykres M'' znormalizowany względem M''_{\max} .

Wróćmy jednak do porównania przewodnictwa amidoboratów metali alkalicznych. Z dopasowania impedancji do obwodu zastępczego wyznaczyłem przewodnictwo każdego układu w temperaturze około 40°C. Zaskakująco, przewodnictwo NaAB ($3,26 \cdot 10^{-5}$ S/cm, 39°C) okazało się wyższe o ponad dwa rzędy wielkości od przewodnictwa LiAB ($9,62 \cdot 10^{-8}$ S/cm, 40°C, patrz Rozdział 3.2.4.4.). Jest to zastanawiające, ponieważ kryształy amidoboranu sodu zawierają jony sodowe, które charakteryzują się zwykle mniejszą mobilnością od jonów litowych. Oznacza to, że za przewodnictwo jonowe w amidoboranie sodu musi odpowiadać inny jon niż Na^+ , który zapewne powstaje w reakcji ubocznej. Nie mogą to być również ani protony, ani aniony wodorkowe, ponieważ wszystkie atomy wodoru połączone są silnymi wiązaniami kowalencyjnymi z atomami azotu i boru.

W celu próby identyfikacji jonów odpowiedzialnych za przewodnictwo wyznaczono energię aktywacji przewodnictwa jonowego dla amidoboranu sodu, prowadząc pomiary impedancyjne w zakresie temperatur 15–45°C (Rysunek 47) i korzystając z wyrażenia Arrheniusa:

$$\sigma_o(T) = B/T \exp(-E_a/k_B T) \quad (108)$$

gdzie σ_o to przewodnictwo właściwe, T to temperatura [K], B to czynnik przedwykładniczy, E_a to energia aktywacji, k_B to stała Boltzmanna.

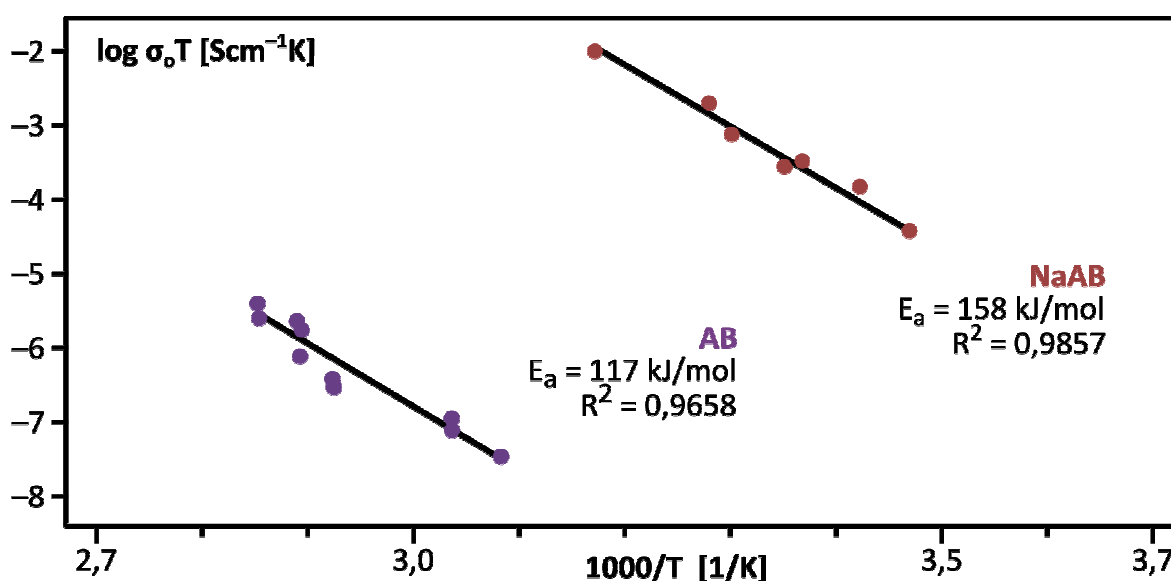
Pomiary prowadziłem w coraz wyższych temperaturach, termostatując próbkę w danej temperaturze przez 30 minut. Szczególnie w temperaturach powyżej 40°C, czyli w zakresie

temperatur zbliżonych do temperatur wydzielania amoniaku (TGA/DSC, Rozdział 3.1.4.1.), po ustaleniu się temperatury układu pomiarowego obserwowałem przez kilka następnych minut dryft sygnału. Po każdorazowej zmianie temperatury przewodnictwo amidoboranu sodu rosło nie tylko na skutek wzrostu temperatury, ale również w wyniku dotychczas nieznanego procesu zachodzącego w próbce. Za każdym razem układ dochodził jednak do stanu równowagi. Pomiar, które posłużyły mi do wyznaczenia energii aktywacji przewodnictwa jonowego NaAB, były prowadzone po całkowitym ustabilizowaniu sygnału.

Podczas pomiarów dla borazanu zaobserwowałem podobny dryft sygnału w zakresie temperatur 75–85°C. Borazan ulega wówczas przejściu do formy jonowej DADB. Obserwowany wzrost przewodnictwa w czasie można więc tłumaczyć transformacją cząsteczkowego borazanu do formy o większym przewodnictwie – DADB.

Wyznaczona energia aktywacji NaAB wynosi 158 kJ/mol. Jest to wartość porównywalna z energią aktywacji borazanu wyznaczoną w zakresie temperatur 50–85°C, $E_a = 117$ kJ/mol (w temperaturach poniżej 50°C borazan jest izolatorem o znacznym oporze elektrycznym, powyżej 10 GΩ·cm). Świadczy to o podobnym mechanizmie przewodnictwa w tych związkach (porównanie z LiAB oraz NaLi(AB)₂ w Rozdziale 3.5.1.).

Jonem odpowiadającym za przewodnictwo amidoboranu sodu może być jon $[\text{NaNH}_3]^+$ powstający w etapie przejściowym tworzenia się fazy trygonalnej Evansa¹⁶⁹. Świadczy o tym podobna wartość energii aktywacji przewodnictwa w solach amonowych (120 kJ/mol)¹⁸⁵. Obecność jonów $[\text{NaNH}_3]^+$ w próbkach amidoboranu sodu ogrzanych do około 50°C potwierdziłem metodami FTIR (Rozdział 3.1.4.2.) i XRD (Rozdział 3.1.4.3.).



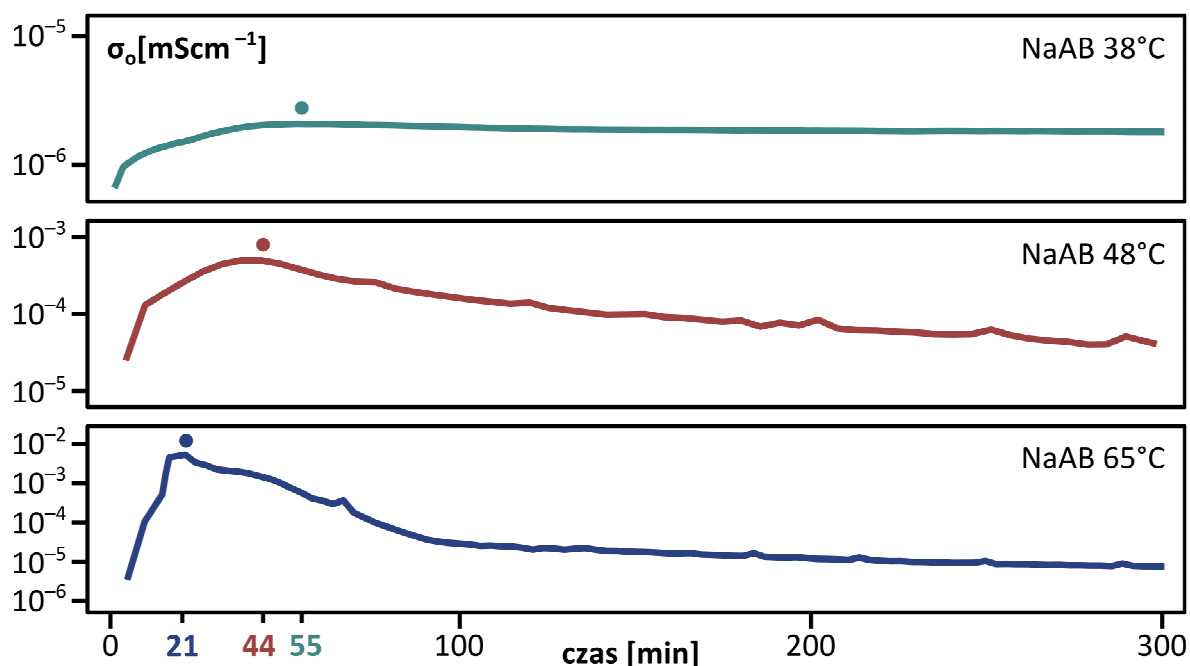
Rysunek 47. Porównanie energii aktywacji przewodnictwa jonowego dla amidoboranu sodu (punkty czerwone) oraz borazanu (punkty fioletowe). Pomiar dla NaAB w zakresie temperatur ok. 15–45°C, dla borazanu w zakresie ok. 50–85°C.

Przeprowadziłem następnie izotermiczne pomiary przewodnictwa NaAB w temperaturach wydzielania amoniaku. Chciałem poznać naturę procesu odpowiadającego za wzrost przewodnictwa obserwowanego po stabilizacji temperatury układu podczas wyznaczania energii aktywacji. Prowadząc pomiar w jednej zadanej temperaturze, wyeliminowałem czynnik wzrostu przewodnictwa wynikającego ze wzrostu temperatury. Tym samym mogłem obserwować jedną zmienną, czyli nieznaną proces odpowiadający za zmiany przewodnictwa NaAB w czasie.

Niezależnie od temperatury prowadzonego pomiaru zawsze obserwowałem jednakowy przebieg krzywej przewodnictwa w funkcji czasu. Przewodnictwo próbki początkowo rośnie, a po osiągnięciu maksimum znacząco spada. Im wyższa jest temperatura pomiaru tym szybciej próbka osiąga maksimum przewodnictwa (Rysunek 48).

Zaobserwowany przebieg zmian przewodnictwa NaAB świadczy o dwuetapowości procesu wydzielania amoniaku, co wynika również z pomiarów TGA/DSC (patrz Rozdział 3.1.4.1.). W pierwszym etapie rośnie przewodnictwo, co świadczy o zwiększeniu ilości i/lub ruchliwości nośników ładunku. W drugim etapie następuje spadek przewodnictwa, czyli zmniejszenie ilości i/lub ruchliwości nośników ładunku.

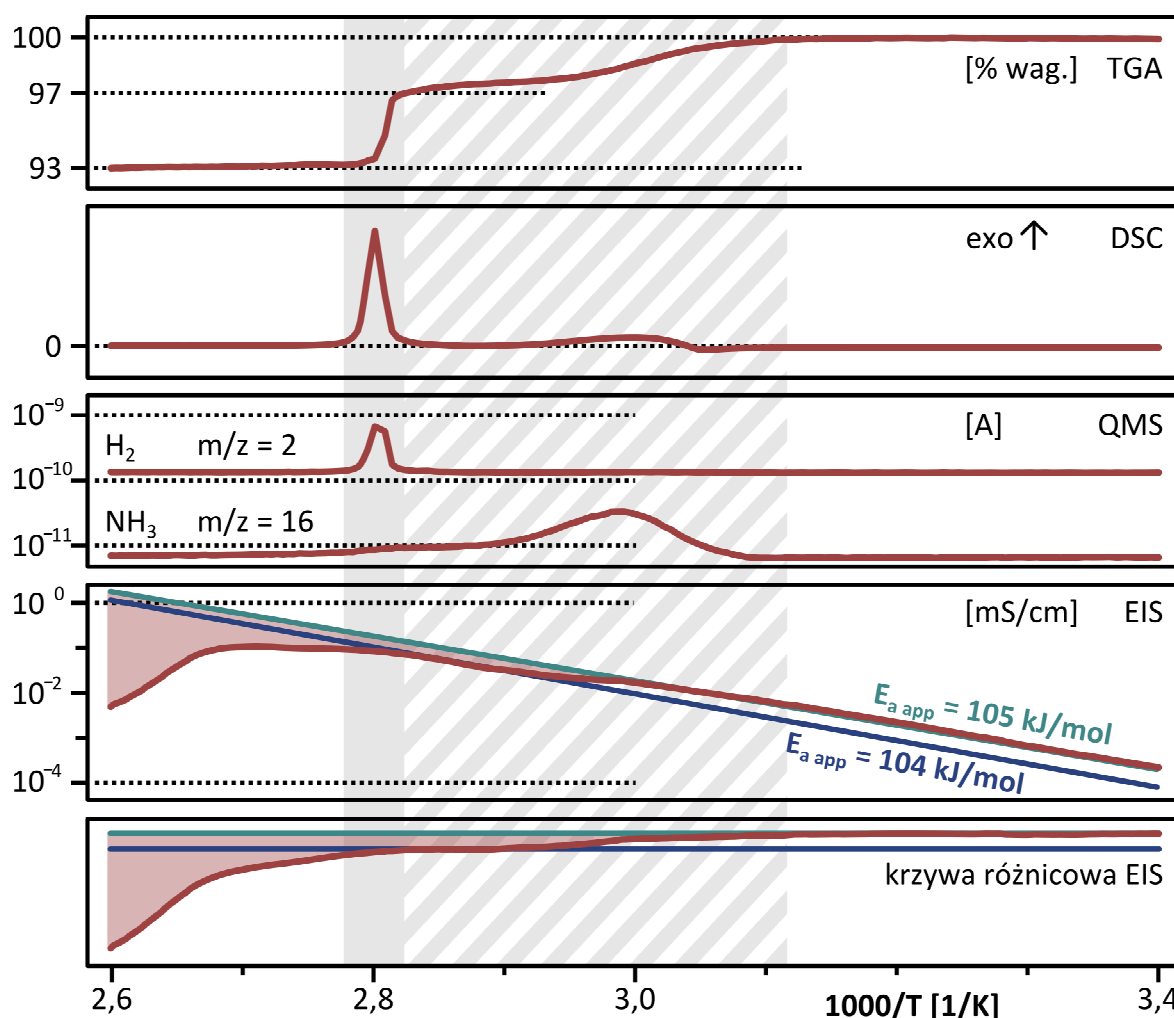
Przeprowadziłem pomiar FTIR próbek po eksperymencie – kształt pasm zakresu drgań NH wskazywał na wydzielenie amoniaku. Potwierdza to hipotezę o przegrupowaniu międzycząsteczkowym prowadzącym do formy jonowej $[\text{NaNH}_3]^+[\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3]^-$, która następnie rozkłada się do fazy trygonalnej Evansa¹⁶⁹ z wydzieleniem amoniaku.



Rysunek 48. Porównanie izotermicznych pomiarów przewodnictwa amidoboranu sodu prowadzonych w temperaturach: 38°C (zielony), 48°C (czerwony) i 65°C (niebieski). Maksima przewodnictwa oznaczono kropkami na wykresach.

Przeprowadziłem również pomiary przewodnictwa NaAB podczas ogrzewania z prędkością 0,2°C/min w zakresie temperatur 20–110°C (z powodu ograniczeń aparaturowych nie mogłem ustalić większej szybkości ogrzewania). Pomiar przewodnictwa prowadzony był w warunkach nierównowagowych ze stałym wzrostem temperatury. Dlatego krzywa bazowa temperaturowego wzrostu przewodnictwa ($E_{a, app}$) jest nachylona pod niewielkim kątem, a nierównowagowa energia aktywacji wynosi jedynie 104–105 kJ/mol (równowagowa $E_a = 158$ kJ/mol).

W temperaturze około 50°C (3,1 [1/K]) w zakresie wydzielania amoniaku zaobserwowałem ujemne odchylenie krzywej przewodnictwa od linii bazowej. Następnie w zakresie temperatur 70–80°C przewodnictwo próbki NaAB znów rośnie zgodnie ze wzrostem linii bazowej. W temperaturze powyżej 80°C rozpoczyna się proces wydzielania wodoru, który powoduje drastyczny spadek przewodnictwa NaAB (Rysunek 49).



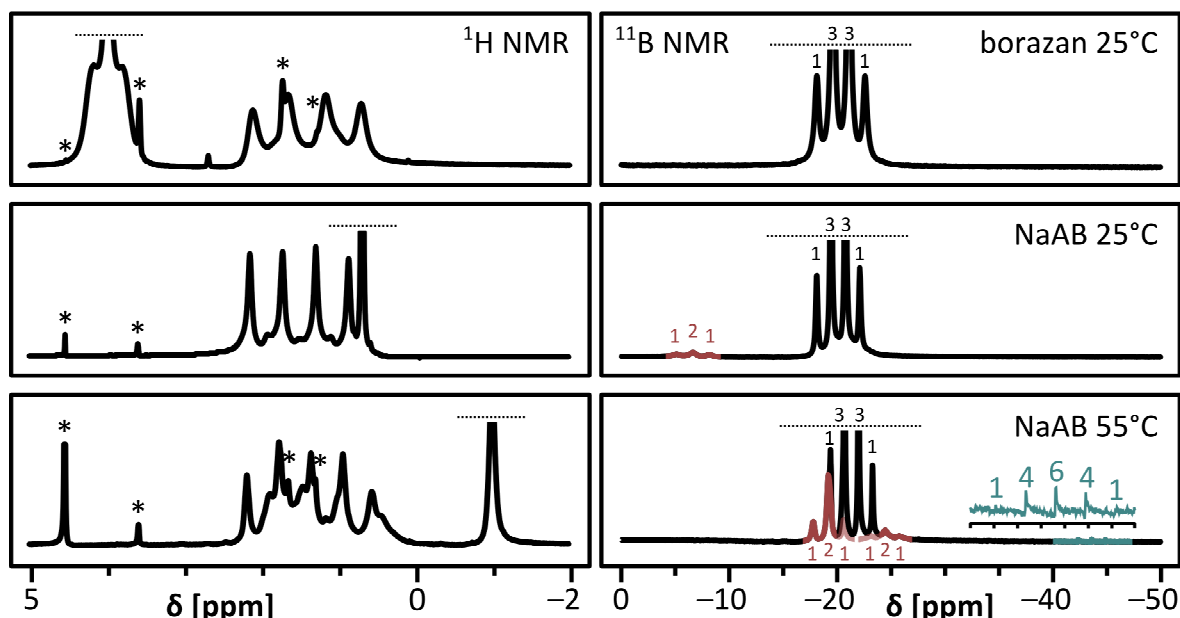
Rysunek 49. Pomiar przewodnictwa amidoboranu sodu podczas ogrzewania z prędkością 0,2°C/min. Przedstawiona została krzywa różnicowa obrazująca spadek przewodnictwa wywołany wydzielaniem amoniaku i wodoru. Odchylenie od temperaturowego wzrostu przewodnictwa oznaczono polem czerwonym. Dla porównania – wyniki pomiarów TGA, DSC i QMS z prędkością ogrzewania 1°C/min. Zakres wydzielania wodoru zaznaczono polem szarym, zakres wydzielania amoniaku – polem kreskowanym. Wykres przedstawiono w funkcji odwrotności temperatury.

3.1.4.5. Pomiary ^{11}B NMR oraz ^1H NMR

Zbadałem zmiany zachodzące w widmach ^{11}B NMR oraz ^1H NMR amidoboranu sodu spowodowane ogrzewaniem próbki do około 50°C , żeby zaobserwować ewentualne zmiany wywołane wydzielaniem amoniaku i powstawaniem formy $\text{Na}^+[\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3]^-$. Widma NMR w deuterowanym THF zostały zarejestrowane przez dr. Marcina Wilczka, a widma w cieple stałym przez prof. Wiktora Koźmińskiego.

Podczas pomiarów ^{11}B NMR w roztworze deuterowanego THF zaobserwowałem pojawienie się nowych sygnałów po ogrzaniu amidoboranu sodu do temperatury 55°C (Rysunek 50). Są to dwa słabe tryplety $-24,483$ ppm (83 Hz) oraz $-19,230$ ppm (91 Hz) odpowiadające grupom BH_2 . Tryplety te częściowo nakładają się z kwartetem $-21,343$ ppm (84 Hz) od grupy BH_3 i są dobrze wykształcone. Obecność trypletów w widmie ^{11}B NMR świadczy o reakcji rozkładu z wydzielaniem wodoru, zachodzącej już w temperaturze 55°C . W nierozłożonym NaAB znajdują się tylko w pełni uwodornione grupy BH_3 .

Pojawił się również bardzo słaby kwintet $-43,643$ ppm (81 Hz) odpowiadający grupie BH_4 . Świadczy to o zachodzącej reakcji ubocznej, której produktem jest związek zawierający grupę borowodorkową. Nie może to być jednak DADB, ponieważ wówczas intensywność trypletu od grup BH_2 oraz kwintetu od grup BH_4 byłaby taka sama (w kryształach DADB grupy BH_2 oraz BH_4 są tak samo liczne). Ten sygnał pochodzi najprawdopodobniej od śladowych ilości borowodorku sodu.



Rysunek 50. Porównanie widm ^{11}B NMR oraz ^1H NMR borazanu oraz amidoboranu sodu ogrzanego do 55°C i próbki nieogrzewanej (25°C). Sygnały pochodzące od wodoru sodu oraz zanieczyszczeń rozpuszczalnika zaznaczono gwiazdką (*). Sygnały o największej intensywności odcięto w miejscu oznaczonym przerywaną linią.

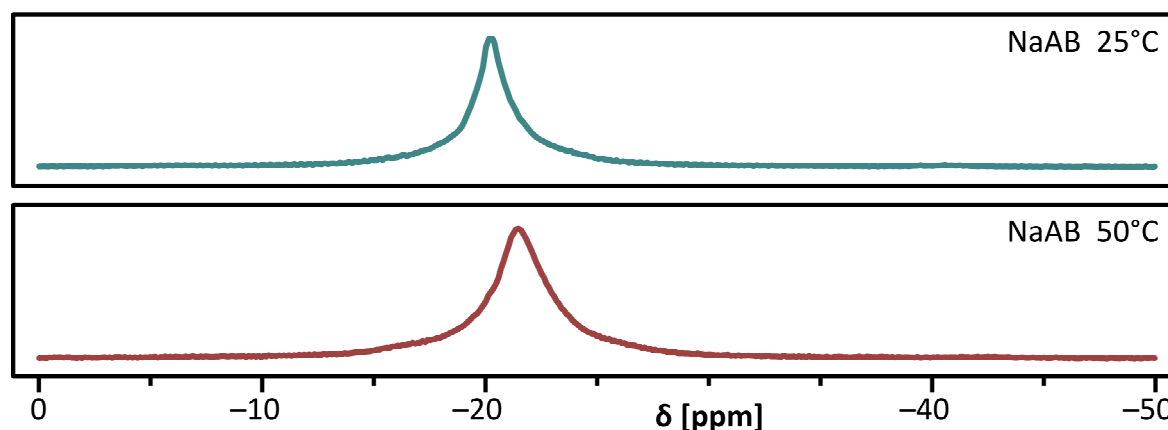
Obecność kwintetu od grupy BH_4 wyjaśnił Evans¹⁶⁹. Zaobserwował, że rozkład termiczny soli sodowej $\text{Na}^+[\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3]^-$ prowadzi do otrzymania borowodorku sodu oraz amorficznych produktów polimerowych. Obecność borowodorku sodu potwierdził pomiarami XRD. Zaproponował reakcję, którą można zapisać równaniem:



Technika spektroskopii NMR jest niezwykle czuła. Dzięki niej można obserwować związki występujące w próbkach w bardzo niewielkim stężeniu – na tyle małym, że nie da się ich wykryć innymi technikami pomiarowymi. Fakt, że borowodorku sodu nie zidentyfikowałem żadną inną metodą (XRD, FTIR) świadczy o tym, że reakcja tworzenia borowodorku sodu (Równanie 109) zachodzi w bardzo niewielkim stopniu.

Wyniki pomiarów ^{11}B NMR oraz ^1H NMR w fazie stałej nie dają jednoznacznych przesłanek o zachodzących procesach chemicznych (Rysunek 51). W widmie borowym próbki NaAB sygnał ulega przesunięciu od wartości $-20,5$ ppm do wartości $-21,5$ ppm (po ogrzaniu do 50°C). Świadczy to o lekkim wzroście ekranowania jąder boru, czyli o wzroście gęstości elektronowej na tym atomie. Wyniki pomiarów w ciele stałym są zgodne z pomiarami w roztworze, gdzie główny sygnał (kwartet od grup BH_3) również ulega przesunięciu w stronę bardziej ujemnych wartości przesunięcia chemicznego. Oznacza to, że proces wydzielania amoniaku zachodzący w próbkach amidoboranu sodu powoduje przesunięcie części gęstości elektronowej z powrotem na atom boru. Wiązania B–N w soli sodowej $\text{Na}^+[\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3]^-$ są słabsze niż w NaAB, ponieważ centralny atom azotu tworzy wiązania z dwoma atomami boru jednocześnie. Pomiary ^{11}B NMR potwierdzają pośrednio powstawanie soli $\text{Na}^+[\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3]^-$.

Z powodu poważnej i długotrwałej awarii spektrometru NMR nie mogłem dokończyć pomiarów próbek NaAB ogrzanych do 50°C . Nie udało mi się zarejestrować widma protonowego NMR w ciele stałym.

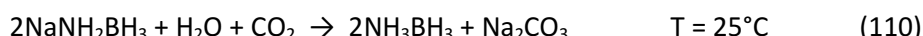


Rysunek 51. Porównanie widm ^{11}B NMR w ciele stałym amidoboranu sodu ogrzanego do 50°C oraz próbki nieogrzewanej, przechowywanej w temperaturze pokojowej.

3.1.5. Trwałość amidoboranu sodu w kontakcie z powietrzem atmosferycznym

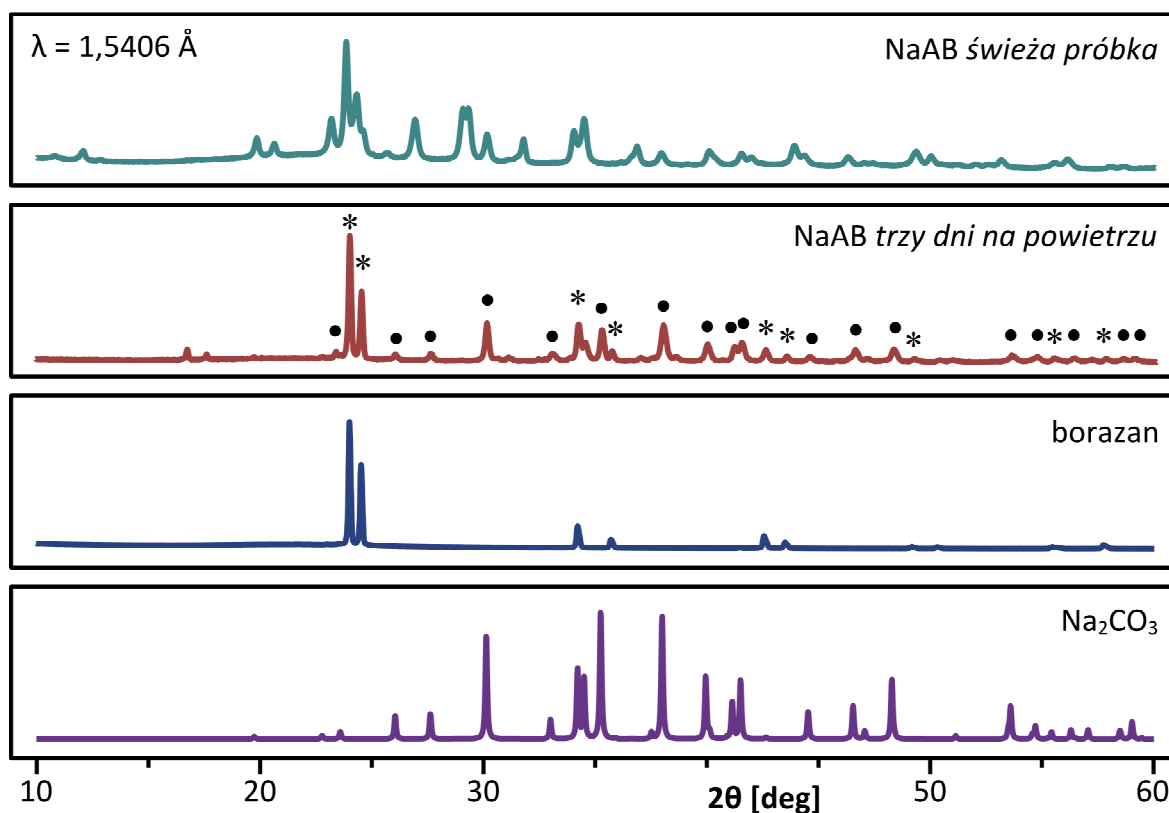
Zbadałem odporność amidoboranu sodu na działanie powietrza atmosferycznego¹²⁷. Świeżo otrzymaną próbkę NaAB umieściłem w naczynku wagowym o znanej masie. Próbkę zważyłem, a następnie zostawiłem poza komorą rękawicową w otwartym naczynku, wystawiając ją na działanie powietrza atmosferycznego. Co kilka godzin ważyłem próbkę i obserwowałem wzrost jej masy. W ciągu trzech dni masa próbki wzrosła o 48,7%, co sugeruje powolną absorpcję substancji z powietrza – najprawdopodobniej wilgoci atmosferycznej i/lub dwutlenku węgla.

Pomiary XRD wykazały, że w próbce wystawionej na działanie wilgoci atmosferycznej znajduje się borazan i węglan sodu (Rysunek 52). Hydrolizę NaAB można zapisać równaniem:



Teoretyczny wzrost masy układu w wyniku hydrolizy NaAB wynosi 58,5%. Obserwowany przeze mnie wzrost masy o 48,7% może wynikać z niedostatecznie długiego czasu prowadzenia eksperymentu.

Amidoboran sodu musi być zatem przechowywany w atmosferze obojętnej, ponieważ jest higroskopijny i ulega hydrolizie, chłonec wilgoć atmosferyczną. Ogólnie reaktywność NaAB względem wody jest duża. Reakcja bezpośrednia zachodzi gwałtownie, często z samozapłonem.

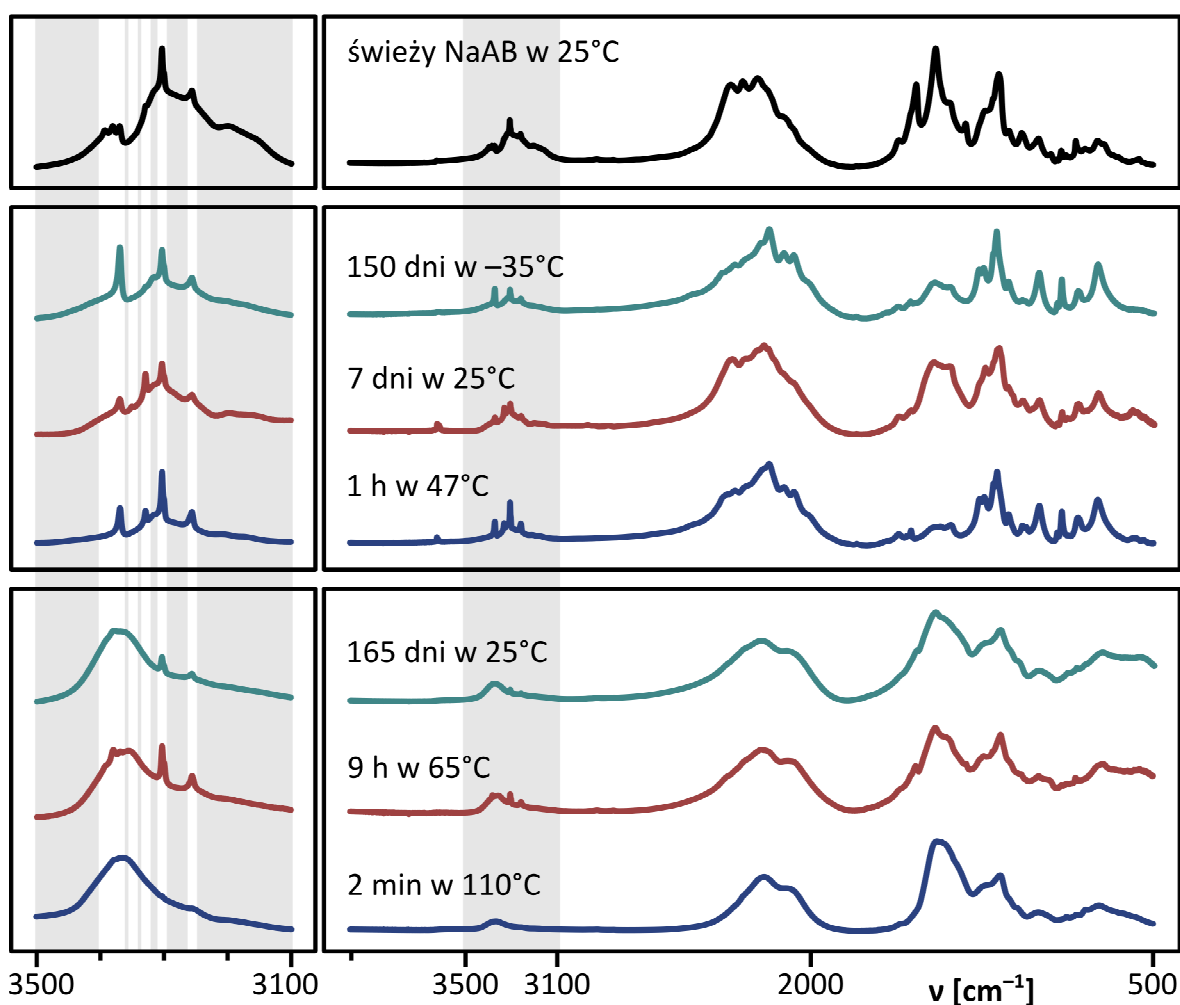


Rysunek 52. Porównanie dyfraktogramów proszkowych świeżo otrzymanego amidoboranu sodu oraz próbki wystawionej na działanie wilgoci atmosferycznej przez trzy dni. Dla porównania – dyfraktogramy borazanu i. Reflekse pochodzące od Na₂CO₃ są oznaczone kropkami (•), a reflekse pochodzące borazanu – gwiazdkami (*).

3.1.6. Trwałość amidoboranu sodu w czasie

Przeprowadziłem również eksperyment mający na celu określenie trwałości amidoboranu sodu. Przygotowałem serię jednakowych próbek NaAB i pozostawiłem je wewnątrz komory rękawicowej. Część próbek przechowywałem w temperaturze pokojowej, a część w temperaturze -35°C . Co kilka dni rejestrowałem ich widma absorpcyjne w podczerwieni (Rysunek 53) oraz dyfraktogramy proszkowe (Rysunek 54). Pozwoliło mi to na prześledzenie zmian strukturalnych wywołanych starzeniem się próbek amidoboranu sodu.

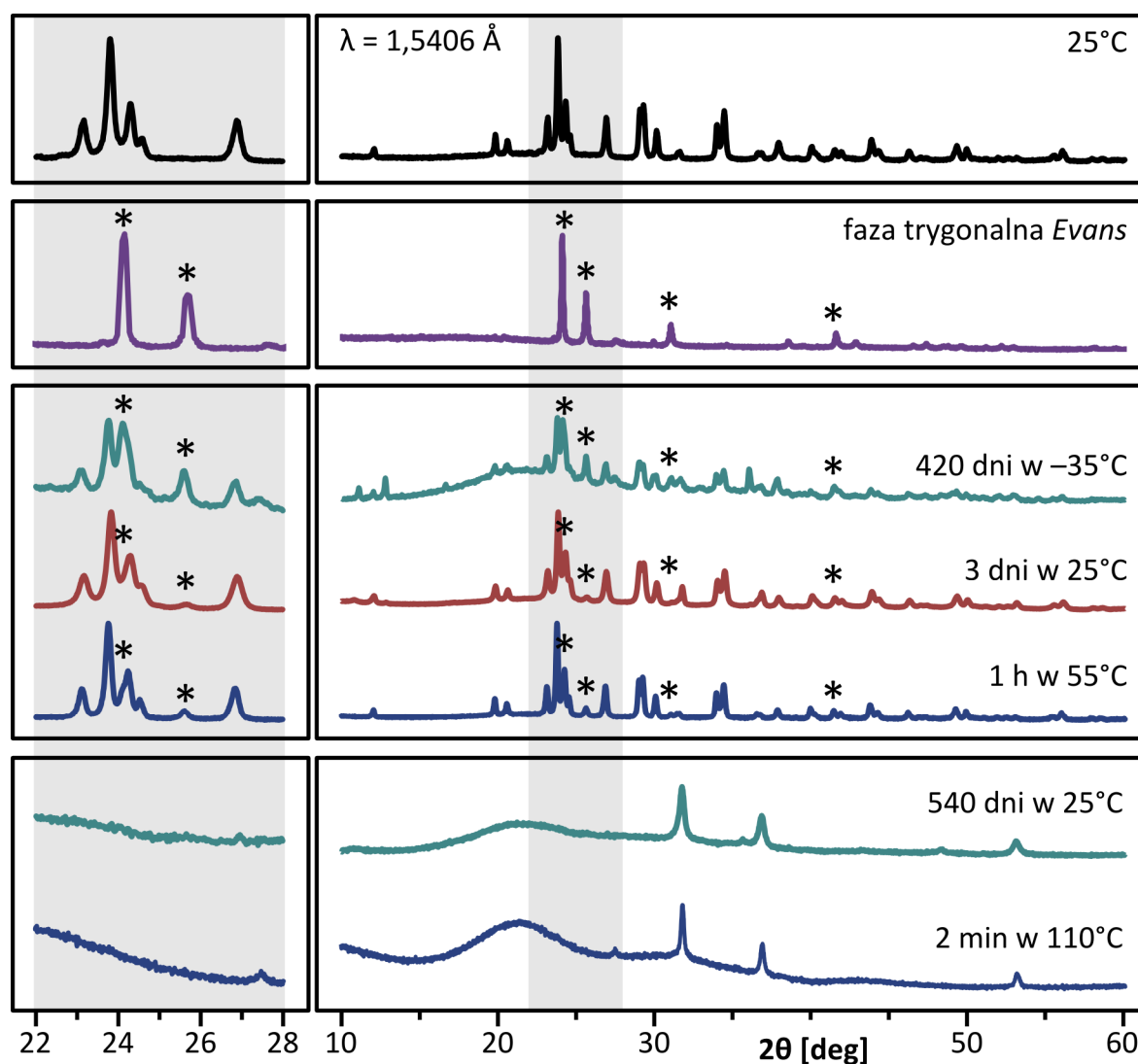
Okazało się, że świeżo zsyntezowany NaAB w temperaturze pokojowej bardzo szybko ulega takim samym przemianom, jakie można wywołać stosunkowo krótkim ogrzaniem do około 50°C . Widmo IR amidoboranu sodu trzymanego przez tydzień w temperaturze pokojowej nie zawiera już charakterystycznego trypletu drgań NH jonu $[\text{NaNH}_3]^+$ (3393 cm^{-1} , 3380 cm^{-1} , 3369 cm^{-1}) tylko pojedynczy sygnał 3369 cm^{-1} . Oznacza to, że już w temperaturze pokojowej zachodzi proces wydzielania amoniaku, prowadzący do soli $\text{Na}^+[\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3]^-$ otrzymanej przez Evansa¹⁶⁹.



Rysunek 53. Porównanie absorpcyjnych widm IR amidoboranu sodu poddanego eksperymentowi przechowywania w temperaturze -35°C oraz 25°C z widmami próbek NaAB ogrzanych do 47°C , 65°C i 110°C . Dla porównania – widmo świeżo otrzymanego NaAB.

Z kolei bardzo długie przechowywanie NaAB w temperaturze pokojowej (165 dni, ponad pięć miesięcy) skutkuje pojawieniem się takich samych zmian w widmach IR, jak po ogrzaniu świeżej próbki do 110°C. Oznacza to, że NaAB ulega powolnemu rozkładowi z wydzielaniem wodoru i amoniaku już w 25°C.

Próbki NaAB pozostawione w temperaturze –35°C zachowują się nieco inaczej. Zmiany w widmach IR zachodzą bardzo powoli. Dopiero po 150 dniach widmo IR przypomina widmo próbki wygrzewanej przez godzinę w temperaturze około 50°C, tzn. zanika charakterystyczny tryplet pochodzący od jonów $[\text{NaNH}_3]^+$, a w jego miejsce pojawia się silniejszy sygnał 3369 cm^{-1} . Oznacza to, że proces wydzielania amoniaku prowadzący do soli $\text{Na}^+[\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3]^-$ Evansa¹⁶⁹ biegnie nawet w temperaturze –35°C. Nie zaobserwowałem dalszego rozkładu próbek NaAB z wydzielaniem wodoru w tych warunkach.



Rysunek 54. Porównanie dyfraktogramów proszkowych NaAB poddanego eksperymentowi postarzania w temperaturze –35°C oraz 25°C z dyfraktogramami próbek NaAB ogrzanych do 47°C oraz 110°C. Dla porównania – dfraktogram świeżo otrzymanego NaAB oraz fazy Evansa (gwiazdki).

Wyniki analizy rentgenowskiej (Rysunek 54) próbek amidoboranu sodu przechowywanych w temperaturze pokojowej potwierdziły wnioski wyciągnięte na podstawie analizy zmian zachodzących w widmach IR. Próbkę NaAB ulegają powolnemu rozkładowi w czasie. W ciągu kilku dni od syntezy zwiększa się zawartość fazy trygonalnej Evansa¹⁶⁹, co świadczy o powolnym wydzielaniu się amoniaku. Z kolei próbki NaAB pozostawione w temperaturze pokojowej na 540 dni dają obraz dyfrakcyjny identyczny jak próbki po rozkładzie termicznym w temperaturze 110°C – amidoboran sodu ulega amorfizacji, a jedyną substancją krystaliczną w postarzonej próbce jest wodorek sodu.

Amidoboran sodu pozostawiony w temperaturze –35°C na 420 dni daje obraz dyfrakcyjny podobny do tego, jaki daje próbka NaAB po tygodniu przechowywania w temperaturze pokojowej. Trygonalna faza Evansa jest wyraźnie widoczna, co świadczy o powolnej desorpcji amoniaku z NaAB w temperaturze –35°C. Tutaj też zaobserwowałem zbieżność wniosków płynących z analizy rentgenowskiej i spektroskopowej.

Amidoboran sodu jest związkiem nietrwałym termodynamicznie w temperaturze pokojowej, a jego spontaniczny rozkład biegnie od chwili syntezy. Stosunkowo szybko (tydzień) zachodzi transformacja znacznej części próbki NaAB do fazy trygonalnej Evansa, czemu towarzyszy desorpcja amoniaku. Pełen rozkład amidoboranu sodu w warunkach normalnych trwa jednak około 5 miesięcy. Na drodze spontanicznego rozkładu NaAB musi istnieć wysoka bariera kinetyczna. To właśnie dzięki barierze kinetycznej amidoboran sodu jest na tyle stabilny w temperaturze pokojowej, że można go zsyntezować i zbadać.

Przechowywanie w –35°C zwiększa trwałość amidoboranu sodu. Jego rozkład zatrzymuje się na bardzo powolnej transformacji do formy jonowej. Nie zaobserwowałem dalszego rozkładu z wydzielaniem wodoru.

Trwałość termodynamiczna amidoboranu sodu może być osiągnięta w temperaturze poniżej –35°C, jednak nie miałem możliwości prowadzenia badań trwałości w niższych temperaturach. Trwałość kinetyczna NaAB może zostać w dużym stopniu zwiększona dzięki przechowywaniu próbek w niskich temperaturach.

3.2. Amidoboran litu [skrótowo: LiAB], wzór sumaryczny: LiNH_2BH_3

Pierwszą próbę syntezy amidoboranu litu podjąłem wspólnie z mgr Radostiną Genovą wiosną 2008 roku, po zapoznaniu się z wynikami prac Xionga i współpracowników¹²⁵. Głównym celem badań było sprawdzenie, czy wydzielanie amoniaku jest charakterystyczne dla NaAB, czy też dla całej rodziny amidoboranów. Amidoboran litu uznaliśmy też za znakomity substrat do prób syntezy kolejnych układów amidoboranowych. Amidoboran litu to sypki i lekki proszek o szarym zabarwieniu.



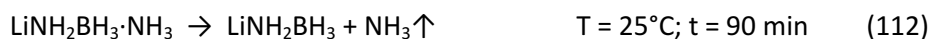
Rysunek 55. Zdjęcie świeżo otrzymanego amidoboranu litu w misie mielącej (po lewej) oraz próbki przechowywanej wewnątrz komory rękawicowej (po prawej).

3.2.1. Synteza

Syntezę prowadziłem metodą mechanochemiczną na sucho. Podobnie jak w przypadku NaAB używałem młyna dyskowego, a syntezę prowadziłem w atmosferze argonu. Genova zaproponowała nową metodę syntezy, ponieważ metoda stosowana przez Xionga i współpracowników¹²⁵ (polegająca na mieleniu wodorku litu z borazanem) wymagała bardzo długiego mielenia (ponad godzina), co mogło prowadzić do częściowego rozkładu próbki. Otrzymaliśmy amidoboran litu w reakcji borazanu (96 mg) z amidkiem litu (126 mg) w stosunku molowym 1:1. Zauważyliśmy, że reakcja przebiega dwuetapowo. Początkowo powstaje ciekły amoniak amidoboranu litu (opisany później przez Guanglin Xia i współpracowników¹⁶⁸):



Następnie w ciągu niecałych dwóch godzin z próbki desorbuje się amoniak, pozostawiając stały amidoboran litu w odmianie krystalograficznej *alfa*:



Mielenie prowadzi się przez 6 minut z pięciominutową przerwą w połowie mielenia na chłodzenie misy ciekłym azotem. Podczas prób wydłużania lub skracania długości mielenia nie zaobserwowałem znaczących zmian we właściwościach otrzymywanego produktu. Kluczowym etapem syntezy jest powolny rozkład ciekłego amoniaku $\text{LiNH}_2\text{BH}_3 \cdot \text{NH}_3$ do stałego LiAB i NH_3 .

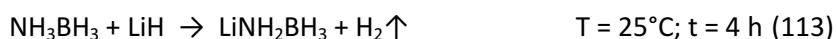
Tabela 8. Porównanie wyników pomiaru składu pierwiastkowego amidoboranu litu z wartościami obliczonymi teoretycznie dla LiAB oraz mieszaniny substratów (borazan i LiH).

	substraty: AB + LiNH ₂					amidoboran litu	
	teoria	eksperyment				teoria	eksperyment
H	14,81%	12,7%	12,0%	11,6%	11,2%	13,51%	11,3%
N	51,85%	45,1%	43,8%	42,0%	40,2%	37,83%	31,6%
C	0%	0,32%	0,24%	0,34%	0,35%	0%	0,8%

Zbadałem skład pierwiastkowy otrzymanego LiAB. Dla porównania przeanalizowałem również skład mieszaniny substratów. W produkcie zaobserwowałem niższą zawartość wodoru i azotu w stosunku do zawartości teoretycznej (Tabela 8). Niższa zawartość wodoru i azotu w świeżo otrzymanym amidoboranie litu świadczy o reakcji rozkładu zachodzącej powoli już w temperaturze pokojowej lub o reakcji ubocznej zachodzącej podczas procesu syntezy. Podobne wyniki otrzymałem dla amidoboranu sodu. Byłem ciekaw, czy odnajdę więcej analogii pomiędzy właściwościami amidoboranów litu i sodu.

Zaskakujące były wyniki badania mieszaniny substratów – zawartość wodoru i azotu była niższa od oczekiwanej, a co więcej nie była stabilna podczas prowadzenia pomiaru (Tabela 8). W trakcie czterokrotnie powtarzanego pomiaru dla jednej próbki zawartość wodoru i azotu malała. Pomiary były prowadzone w odstępach piętnastominutowych. Świadczy to o postępującej reakcji pomiędzy amidkiem litu i borazanem – nawet bez zastosowania procedury mielenia! Okazało się, że mieszanina borazanu i amidku litu pozostawiona na odpowiednio długi czas ulega spontanicznej reakcji z przejściem do ciekłej postaci amoniaku ($\text{LiNH}_2\text{BH}_3 \cdot \text{NH}_3$), by następnie, po desorpcji amoniaku, dać amidoboran litu. Tak szybka kinetyka reakcji ciało stałe – ciało stałe jest bardzo rzadko obserwowana w chemii.

Prowadziłem również mokrą syntezę LiAB w szklanym reaktorze o pojemności 4 ml. Wodorek litu (32 mg) zalewałem roztworem borazanu w bezwodnym THF (124 mg borazanu w 3 ml THF). Reakcję prowadziłem przez 4 godziny, intensywnie mieszając. Reakcja zachodziła zgodnie z równaniem:

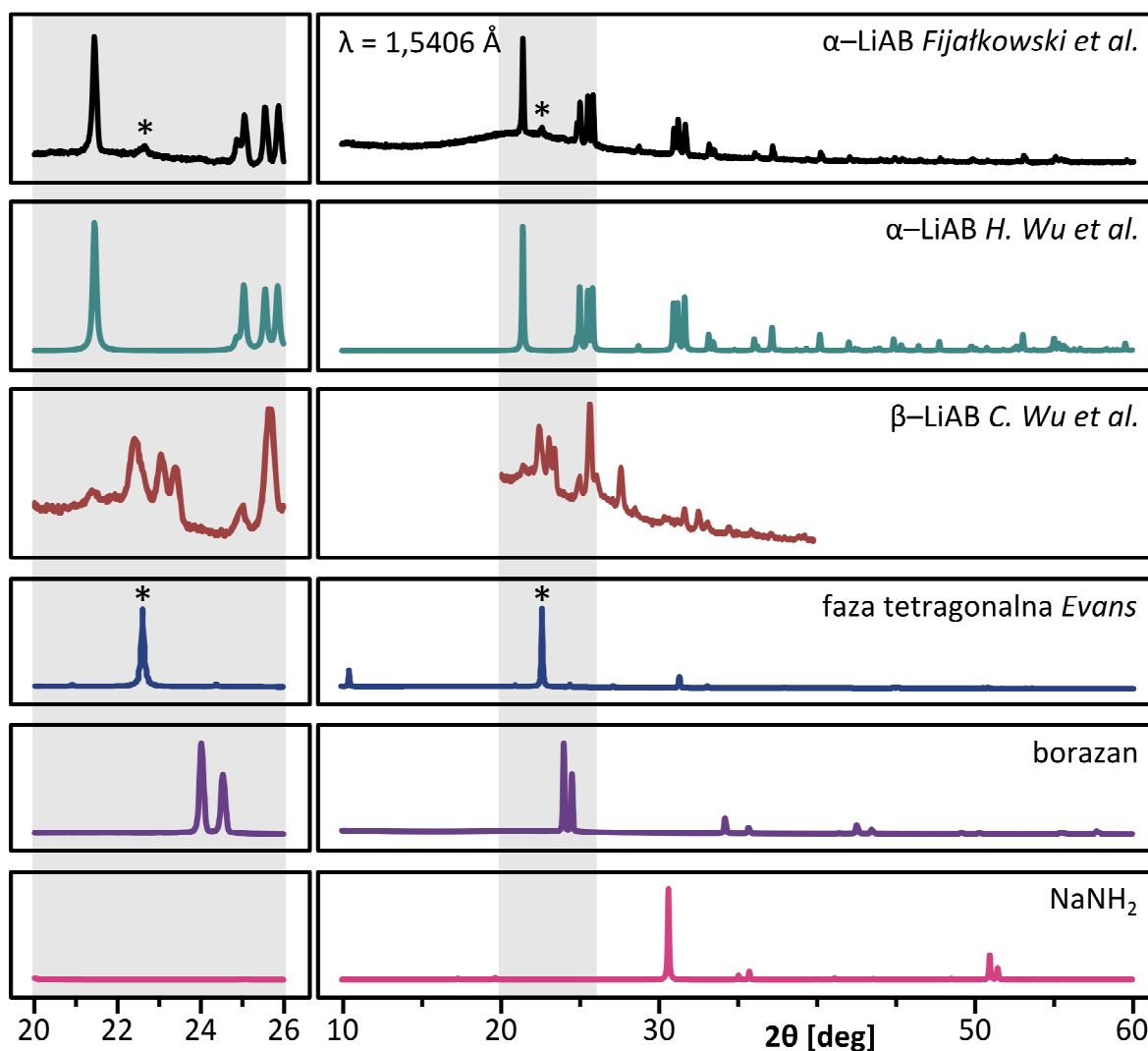


Obserwowałem intensywne wydzielanie się gazu. Po 4 godzinach na dnie reaktora znajdował się jednorodny proszek nierozpuszczalny w THF. Po odparowaniu rozpuszczalnika otrzymywałem próbkę amidoboranu litu o właściwościach zbliżonych do próbek syntezowanych mechanochemicznie.

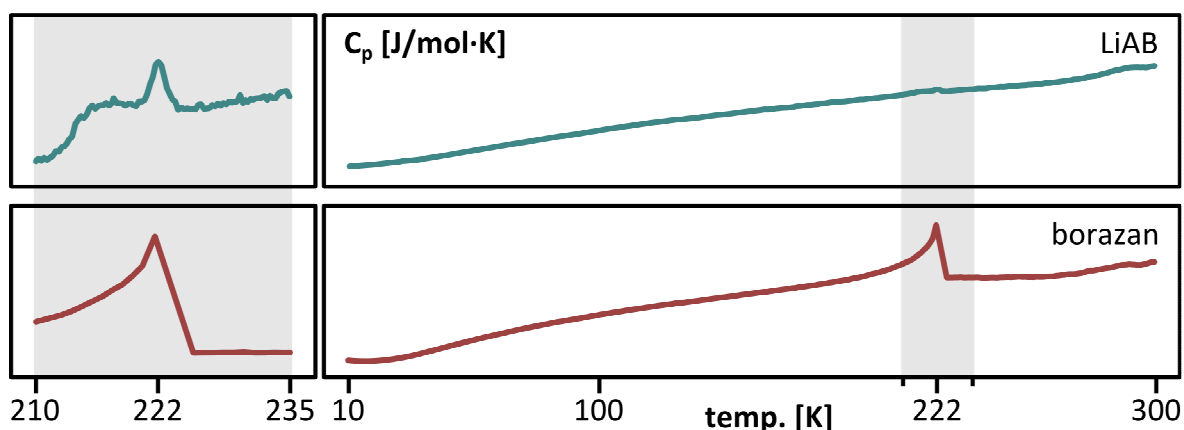
3.2.2. Charakterystyka rentgenostrukturalna

Jak już wspominałem w części literaturowej (Rozdział 1.8.3.1.) pierwsze informacje o strukturze amidoboranu litu zostały podane przez Xionga i współpracowników w 2008 roku¹²⁵. W kolejnych latach grupy Hui Wu¹⁴³ oraz Seung Lee¹⁸⁶ także rozwiązały strukturę amidoboranu litu. W 2010 roku pojawiło się doniesienie Chengzhang Wu i współpracowników¹³⁵ o istnieniu dwóch odmian polimorficznych amidoboranu litu. Strukturę opisywaną wcześniej nazwano odmianą *alfa*, a nowo odkrytą strukturę – odmianą *beta*.

Otrzymany przeze mnie amidoboran litu daje obraz dyfrakcyjny pasujący do odmiany *alfa* i nie zawiera refleksów pochodzących od odmiany *beta* (Rysunek 56). W mieszaninie poreakcyjnej nie stwierdziłem obecności substratów. Zaobserwowałem jednak obecność litowej fazy tetragonalnej $[\text{LiNH}_3]^+[\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3]^-$ Evansa¹⁶⁹ (nie mylić z fazą trygonalną $\text{Na}^+[\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3]^-$). Zwykle próbki zbadane od razu po syntezie miały najmniejszą zawartość fazy Evansa.



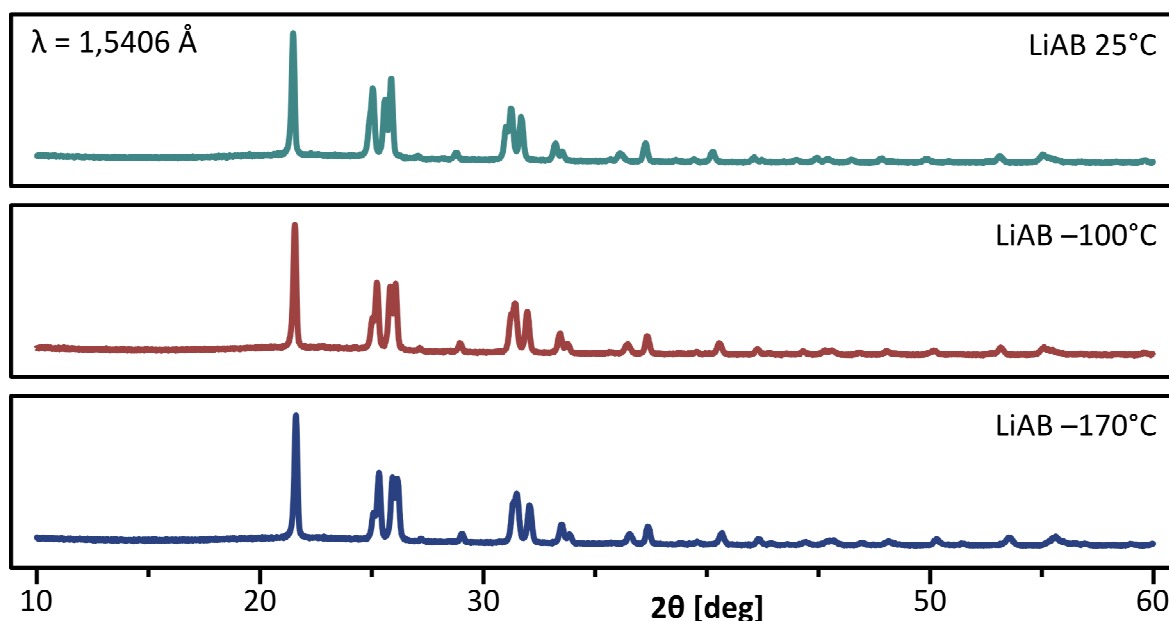
Rysunek 56. Porównanie dyfraktogramów proszkowych *alfa*-amidoboranu litu otrzymanego przeze mnie z dyfraktogramem wygenerowanym ze struktury Wu¹⁴³. Dla porównania – dyfraktogramy *beta*-amidoboranu litu¹³⁵, fazy tetragonalnej Evansa¹⁶⁹, borazanu i amidku litu.



Rysunek 57. Pomiar ciepła właściwego amidoboranu litu w zakresie temperatur 10–300 K. Zakres z obserwowanym przejściem fazowym powiększono w sekcji po lewej stronie. Dla porównania – pomiar ciepła właściwego borazanu. Skala ciepła właściwego została znormalizowana.

W celu odnalezienia ewentualnego przejścia fazowego do niskotemperaturowej fazy krystalicznej przeprowadziłem pomiary ciepła właściwego LiAB. Zaobserwowałem tylko jeden pik w temperaturze 223 K (-50°C) w zakresie 10–300 K (Rysunek 57). Temperatura przejścia fazowego borazanu do fazy niskotemperaturowej w pomiarach referencyjnych wynosi 222 K.

Przeprowadziłem badania XRD w temperaturach poniżej 223 K. Dyfraktogramy LiAB w temperaturach -100°C oraz -170°C nie różnią się od dyfraktogramu w 25°C (Rysunek 58). LiAB nie posiada niskotemperaturowej fazy krystalicznej powyżej -170°C . Sygnał na wykresie ciepła właściwego w 223 K pochodzi najprawdopodobniej (podobnie jak w przypadku NaAB) od śladowych ilości borazanu powstałego w próbce LiAB w wyniku hydrolizy spowodowanej krótkim wystawieniem próbki na powietrze atmosferyczne w czasie umieszczania jej w analizatorze PPMS.



Rysunek 58. Porównanie dyfraktogramów proszkowych amidoboranu litu w temperaturach 25°C , -100°C oraz -170°C .

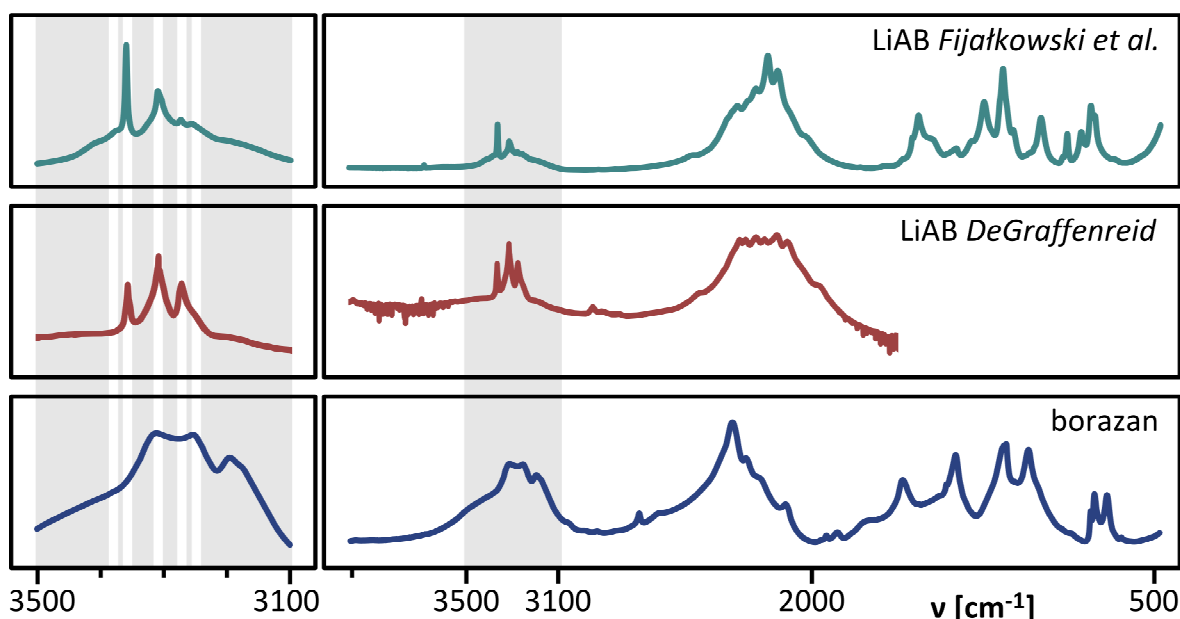
3.2.3. Charakterystyka spektroskopowa

Przeprowadziłem badania spektroskopowe w podczerwieni. Chciałem sprawdzić, czy widmo IR amidoboranu litu zawiera pasma rozciągające NH o dużych liczbach falowych, podobne do tych, które zaobserwowałem dla amidoboranu sodu. Widmo LiAB, które otrzymałem, jest zbliżone do widma otrzymanego przez DeGraffenreid¹¹⁵, jeśli chodzi o położenie głównych sygnałów NH i BH (Rysunek 59).

Zakres pasm rozciągających NH amidoboranu litu nie zawiera charakterystycznego trypletu, który jest widoczny w widmie NaAB (Rozdział 3.1.3.). Są jednak dwa pasma rozciągające NH położone powyżej 3350 cm^{-1} , czyli w zakresie, który przypisałem wcześniej cząsteczce amoniaku koordynującej kation metalu. Pasma 3370 cm^{-1} jest bardzo słabe, natomiast pasmo 3359 cm^{-1} ma intensywność porównywalną z innymi pasmami NH. W tym zakresie spektralnym DeGraffenreid zarejestrowała jedynie silny sygnał 3359 cm^{-1} .

W 2010 roku Guanglin Xia i współpracownicy¹⁶⁸ badając amoniakat amidoboranu litu, postulowali obecność jonu $[\text{LiNH}_3]^+$ dającego pasmo 3376 cm^{-1} w widmie IR. W 2011 roku Evans¹⁶⁹ potwierdził istnienie związków zawierających kationy $[\text{LiNH}_3]^+$ (Rozdział 1.9.).

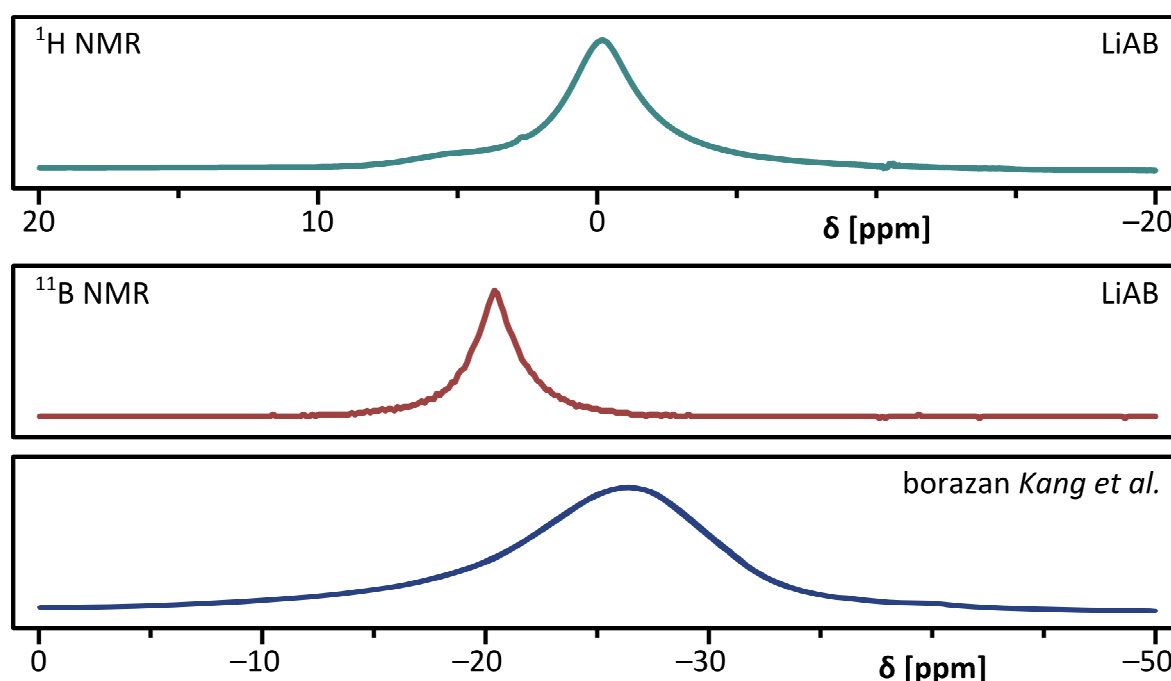
Zaobserwowałem również, że zakres drgań rozciągających BH amidoboranu litu przypomina swym wyglądem pasma drgań rozciągających BH obserwowane w widmach borowodorków metali – jest znacznie przesunięty w stronę niższych liczb falowych w porównaniu z widmem amidoboranu sodu i borazanu. Świadczy to o znacznym oddziaływaniu kationów litowych z atomem boru z grupy amidoboranej.



Rysunek 59. Porównanie widm absorpcyjnych w IR amidoboranu litu zarejestrowanych przeze mnie⁷⁸ oraz przez DeGraffenreid¹¹⁵. Dla porównania – widmo IR borazanu. Z lewej strony na szarym polu pokazano zakres drgań NH, białymi liniami zaznaczono pasma NH w widmie LiAB.

Prof. Wiktor Koźmiński przeprowadził pomiary ^1H NMR i ^{11}B NMR w ciele stałym dla amidoboranu litu. W widmach rezonansowych zaobserwowałem szerokie sygnały przy przesunięciach chemicznych charakterystycznych dla amidoboranów metali: w widmie borowym $-20,6$ ppm (grupy BH_3), a widmie protonowym $-0,2$ ppm.

Porównanie widm rezonansowych ^{11}B NMR amidoboranu litu i borazanu¹³⁴ jest podobne jak w przypadku NaAB. Przesunięcie chemiczne amidoboranu litu wynosi $-20,6$ ppm, i jest o 6 ppm mniejsze niż dla borazanu ($-26,5$ ppm¹³⁴). Oznacza to, że w cząsteczce borazanu atom boru jest silniej ekranowany, czyli ma większą gęstość elektronową na jądrze. W amidoboranie litu na atomie boru jest z kolei mniejsza gęstość elektronowa, co wynika zapewne z faktu, że wiązanie bor-azot w grupie amidoboranej jest nieco silniej spolaryzowane niż w cząsteczce borazanu.



Rysunek 60. Widma rezonansowe ^{11}B NMR oraz ^1H NMR amidoboranu litu zmierzone w ciele stałym w temperaturze pokojowej. Dla porównania – widmo ^{11}B NMR borazanu¹³⁴.

3.2.4. Rozkład termiczny

Amidoboranu litu rozkłada się w reakcji egzotermicznej w temperaturze około 80–110°C z wydzielaniem wodoru^{125,143}. W literaturze reakcja ta opisywana jest równaniem:



Rozkładowi towarzyszy spadek masy układu o około 9–11%. W literaturze wskazano również na niekorzystną termodynamikę rozkładu LiAB, która nie pozwala na jego późniejszą regenerację za pomocą gazowego wodoru pod zwiększonym ciśnieniem.

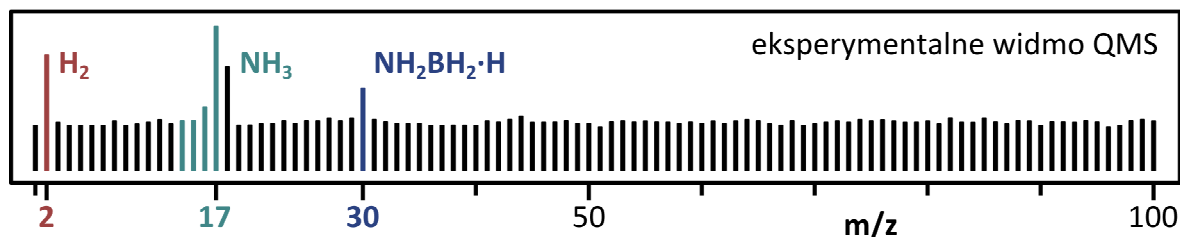
Podczas swoich badań nad rozkładem termicznym LiAB zaobserwowałem dwa nie opisane wcześniej zjawiska (te same co dla NaAB), czyli wydzielanie amoniaku równoległe z desorpcją wodoru oraz szeroki endotermiczny sygnał w temperaturze 5–80°C poprzedzający rozkład termiczny. Obie te obserwacje opisałem w publikacji w 2011 roku w *Dalton Transactions*¹⁵².

3.2.4.1. TGA/DSC/MS – wydzielanie wodoru i amoniaku jako dwa niezależne procesy

Rozkład amidoboranu litu (podobnie jak rozkład NaAB) jest procesem złożonym, w którym zachodzą jednocześnie reakcje wydzielania wodoru (na skutek rekombinacji protonowych i wodorkowych atomów wodoru) oraz wydzielania amoniaku.

Skład mieszaniny gazów desorbowanych przez amidoboran litu określiłem metodą MS (Rysunek 61). W zarejestrowanym widmie MS zidentyfikowałem wodór ($m/z = 2$), amoniak ($m/z = 14, 15, 16, 17$) oraz lotny analog etylenu: $\text{NH}_2\text{BH}_2\cdot\text{H}^+$ ($m/z = 30$), czyli te same produkty co podczas rozkładu NaAB. Wysoki był również sygnał $m/z = 18$ pochodzący od wody ($m/z = 17, 18$), która zaadsorbowała się na ściankach reaktora podczas przygotowywania pomiaru. Obecność amoniaku jest jednak pewna, ponieważ to sygnał $m/z = 17$ (a nie 18 jak w widmie MS wody) ma największą intensywność. Obecność wody zaburza rozkład intensywności sygnałów amoniaku.

Pomiary składu pierwiastkowego próbek amidoboranu litu ogrzanych do 120°C oraz 250°C wykazały spadek zawartości azotu wywołany ogrzewaniem (Tabela 9). Trzeba podkreślić, że zawartość azotu spada poniżej wartości teoretycznych (podobnie jak w przypadku NaAB), co świadczy o wydzielaniu amoniaku.



Rysunek 61. Wyniki analizy masowej składu gazu desorbowanego przez amidoboran litu podczas rozkładu termicznego. Przedstawiono widmo masowe zarejestrowane podczas eksperymentu termogravimetrycznego w temperaturze około 95°C.

Tabela 9. Wyniki pomiaru składu pierwiastkowego świeżo otrzymanego amidoboranu litu oraz próbek ogrzanych do 120°C oraz 250°C. Dla porównania – wartości obliczone teoretycznie przy założeniu wydzielania czystego wodoru.

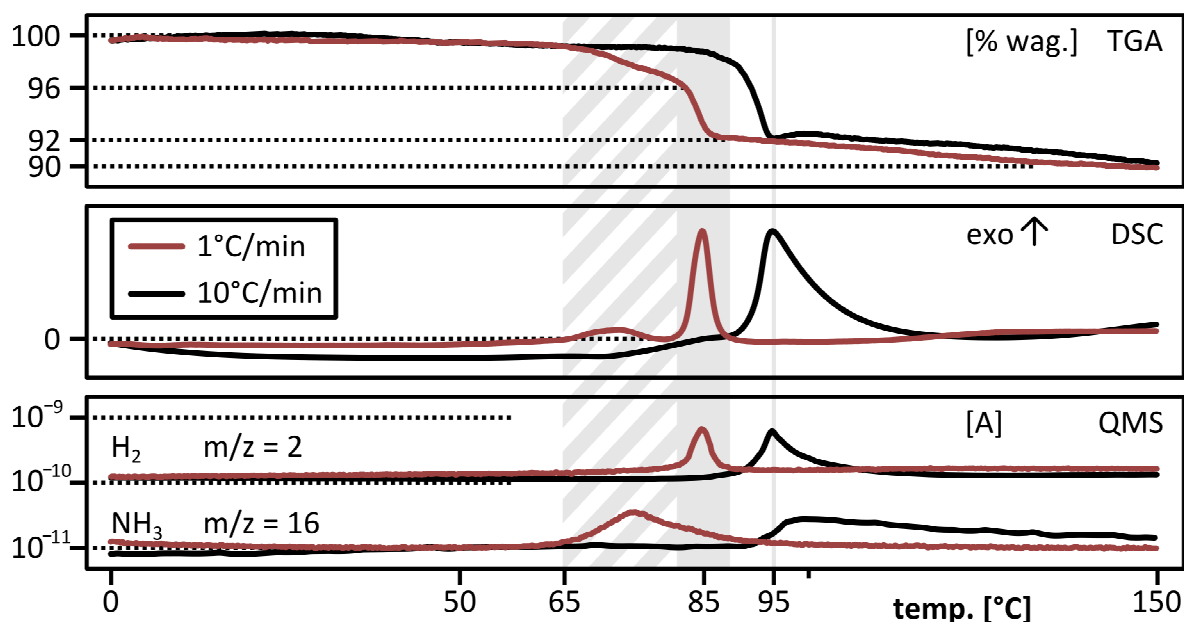
	LiAB 25°C		LiAB 120°C		LiAB 250°C	
	teoria	eksperyment	teoria	eksperyment	teoria	eksperyment
H	13,5%	11,3%	8,6%	7,2%	2,9%	3,5%
N	37,8%	31,9%	40,0%	28,1%	42,4%	32,5%
C	0%	0,8%	0%	2,7%	0%	3,9%

Dowody na potwierdzenie hipotezy o dwóch niezależnych procesach odpowiedzialnych za wydzielanie wodoru i amoniaku z próbek LiAB uzyskałem po przeprowadzeniu eksperymentów termogravimetrycznych przy dwóch szybkościach ogrzewania próbki (1°C/min oraz 10°C/min). Porównując te pomiary, zaobserwowałem (podobnie jak dla NaAB) charakterystyczne przesuwanie się rejestrowanych profili TGA/DSC/MS w stronę niższych temperatur przy zmniejszaniu szybkości ogrzewania (Rysunek 62). Zauważyłem, że wraz ze zmniejszaniem szybkości ogrzewania proces wydzielania amoniaku przesuwa się w stronę niższych temperatur o kilkanaście stopni bardziej niż proces wydzielania wodoru. Tym samym udało mi się rozseparować te procesy i obserwować je niezależnie.

Podczas pomiarów z prędkością ogrzewania 10°C/min na krzywej DSC zaobserwowałem szeroki i płytki sygnał endotermiczny zaczynający się już w temperaturze około 5°C i ciągnący się aż do 80°C (5,2 kJ/mol; 140 J/g). Jego znaczna szerokość świadczy o niewielkiej szybkości procesu endotermicznego. W temperaturze około 80°C LiAB zaczyna się powoli rozkładać. Na tym etapie ciepło rozkładu jest bliskie zeru. Ze wzrostem temperatury szybkość rozkładu rośnie i zaczyna się wydzielać większa ilość ciepła. W temperaturze około 95°C następuje szybkie wydzielanie wodoru zanieczyszczonego amoniakiem, czemu towarzyszy gwałtowny spadek masy o około 6–7%. Wydzielanie wodoru i amoniaku zachodzi w temperaturze 85–100°C. Oba te procesy nakładają się na siebie i nie jestem w stanie oszacować efektów cieplnych każdego z nich z osobna.

Na krzywej DSC nie obserwuje się topnienia LiAB. Amidoboran litu rzeczywiście nie ulega topnieniu, co potwierdziłem wizualnie, prowadząc jego rozkład w szkle laboratoryjnym.

Podczas całego procesu rozkładu wydzielają się ciepło o wartości około –9,8 kJ/mol LiAB (–265 J/g). Produktem rozkładu termicznego LiAB jest śnieżnobiałe, kruche ciało stałe o konsystencji przypominającej bezę (tak jak produkt rozkładu NaAB). Jego barwa jest wyraźnie bielsza od barwy LiAB. Produkt można utrzymać na proszek o małej gęstości, który łatwo się elektryzuje. Produkt rozkładu LiAB gwałtownie reaguje z wodą – czasem dochodzi do samozapłonu.



Rysunek 62. Rozkład termiczny amidoboranu litu w temperaturze do 150°C. Porównanie eksperymentów termograwimetrycznych prowadzonych z prędkością ogrzewania 10°C/min (czarna linia) i 1°C/min (czerwona linia): TGA, DSC oraz profile QMS wydzielanego wodoru i amoniaku. Zakres wydzielania wodoru zaznaczono szarym polem, wydzielanie amoniaku – polem kreskowanym.

Eksperyment termograwimetryczny prowadzony z prędkością ogrzewania 1°C/min daje trochę inne wyniki. Wydzielanie amoniaku rozpoczyna się w temperaturze o około 15°C niższej niż wydzielanie wodoru. Desorpcja amoniaku i wodoru to dwa niezależne procesy zachodzące w różnych temperaturach i z różną szybkością¹⁸². Większe przesunięcie desorpcji amoniaku w stronę niższych temperatur wskazuje, że jest to proces o wolniejszej kinetyce w porównaniu z wydzielaniem wodoru. Na skutek zbyt szybkiego ogrzewania w eksperymencie 10°C/min obserwowałem nałożenie się tych procesów (Tabela 10).

Podczas ogrzewania z prędkością 1°C/min amoniak jest uwalniany w reakcji egzotermicznej (50–70°C; –1,7 kJ/mol; –45 J/g), poprzedzonej płytkim procesem endotermicznym w zakresie temperatur 5–50°C (+4,8 kJ/mol; +130 J/g). Te procesy są zapewne ze sobą powiązane, a wydzielanie amoniaku jest procesem dwuetapowym (analogicznie jak w rozkładzie NaAB).

Tabela 10. Porównanie efektów cieplnych rozkładu amidoboranu litu.

	1°C/min		10°C/min	
proces endotermiczny	5–50°C	+4,8 kJ/mol	5–80°C	+5,2 kJ/mol
rozkład termiczny	50–90°C	–9,6 kJ/mol	85–100°C	–9,8 kJ/mol
wydzielanie NH ₃	50–90°C	–1,7 kJ/mol	85–100°C	<i>brak danych</i>
wydzielanie H ₂	80–90°C	–7,9 kJ/mol	85–100°	<i>brak danych</i>

Proces desorpcji amoniaku zachodzi jednak aż do temperatury około 90°C (około 3% spadek masy) i nakłada się z procesem wydzielania wodoru. Wydzielanie wodoru zachodzi gwałtownie dopiero w zakresie temperatur 80–90°C (–7,9 kJ/mol, –215 J/g) i towarzyszy mu spadek masy układu o 5%. Według moich badań w temperaturze do 100°C amidoboran litu wydzielą jedną cząsteczkę wodoru na każdą grupę amidoboranową (patrz Rozdział 3.5.2.). Odpowiada to teoretycznemu spadkowi masy układu o 5,4%.



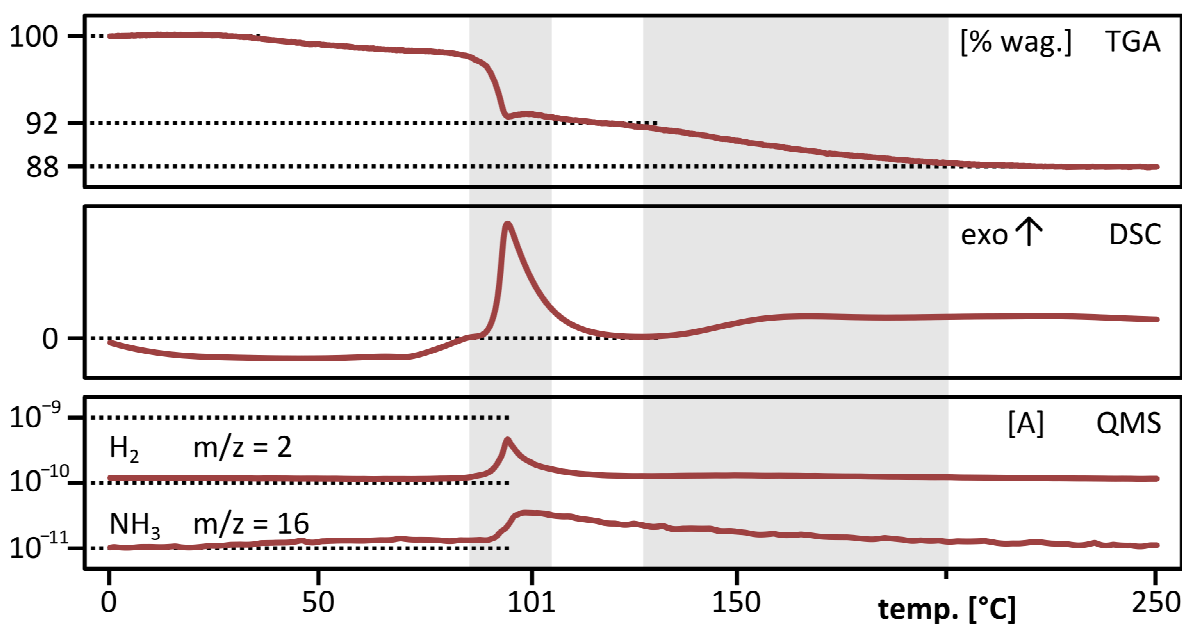
Za pozostały spadek masy odpowiada proces wydzielania amoniaku zachodzący zgodnie z mechanizmem opisanym w Rozdziale 3.5.3.

Zakresy temperatur wydzielania amoniaku i wodoru zachodzą na siebie nawet przy bardzo wolno przebiegającym procesie rozkładu. Niemożliwe jest zatem wstępne zdesorbowanie amoniaku i otrzymanie materiału wydzielającego czysty wodór (podobnie jak dla NaAB).

Zbadałem również rozkład termiczny LiAB w temperaturach powyżej 150°C (Rysunek 63). Zaobserwowałem kolejny etap rozkładu LiAB przebiegający w temperaturze 150–200°C, w którym wydzielą się wodór zanieczyszczony amoniakiem. Masa układu spada o kolejne 4–5%, co odpowiada wydzieleniu drugiej cząsteczki wodoru na jednostkę stechiometryczną LiAB.



Produktem rozkładu jest białe ciało stałe, które można łatwo utrzyć na lekki proszek. Produkt gwałtownie reaguje z wodą – często dochodzi do samozapłonu.



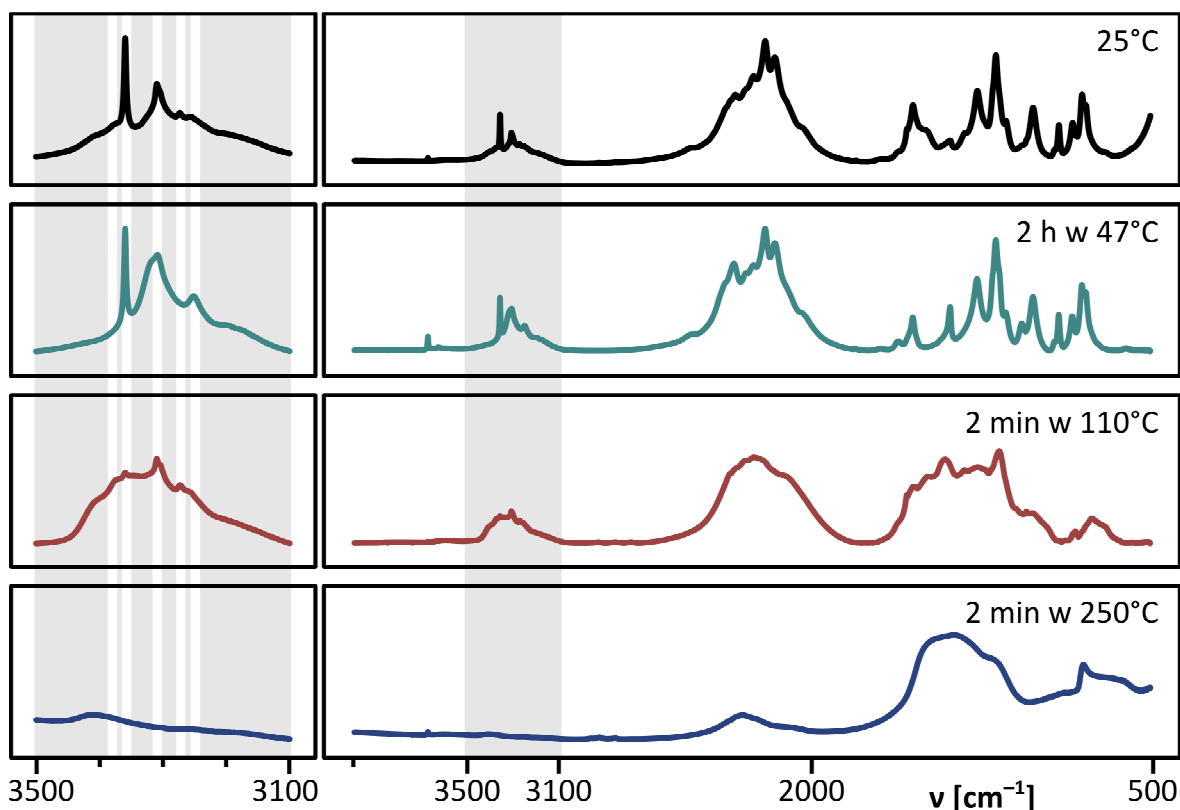
Rysunek 63. Rozkład termiczny amidoboranu litu w temperaturze do 250°C przy szybkości ogrzewania 10°C/min: sygnał termogravimetryczny (TGA) i kalorymetryczny (DSC) oraz profile QMS wydzielanego wodoru i amoniaku. Zakres temperatur, przy którym obserwuje się ubytek masy, oznaczono szarym polem.

3.2.4.2. Zmiany w widmach absorpcyjnych w podczerwieni

Zbadałem zmiany w widmach absorpcyjnych IR amidoboranu litu wywołane ogrzewaniem próbek do rozmaitych temperatur. Na podstawie pomiarów termogravimetrycznych LiAB oraz wyników uzyskanych dla NaAB wytypowałem kilka zakresów temperatur, w których zachodzą interesujące mnie procesy chemiczne (Rysunek 64):

- 50°C – początek endotermicznego procesu, który nie jest topnieniem próbki,
- 110°C – koniec pierwszego etapu rozkładu LiAB,
- 250°C – koniec drugiego etapu rozkładu LiAB.

Widmo amidoboranu litu ogrzewanego przez 2 godziny w 48°C tylko nieznacznie różni się od widma nieogrzewanej próbki LiAB. Główne zmiany dotyczą zakresu drgań rozciągających NH oraz BH. W zakresie amidowym pojawia się nowe szerokie pasmo 3315 cm^{-1} , które zlewa się z pasmem 3310 cm^{-1} tworząc jeden szeroki sygnał o średniej intensywności. Ponadto pasmo 3251 cm^{-1} zyskuje na intensywności. Zmiany zachodzą również w zakresie drgań zginających NH (pasmo 1608 cm^{-1}). W zakresie drgań BH dochodzi do zmiany w rozłożeniu intensywności pasm. Pasmo 2326 cm^{-1} (o średniej intensywności w 25°C) ulega w 48°C przesunięciu do 2333 cm^{-1} oraz znacznemu wzmocnieniu – staje się jednym z silniejszych pasm rejonu BH.



Rysunek 64. Porównanie absorpcyjnych widm IR amidoboranu litu ogrzanego do wybranych temperatur: 47°C (zielony), 110°C (czerwony), 250°C (niebieski). Dla porównania – widmo świeżo otrzymanego LiAB w temperaturze pokojowej (czarny).

W temperaturze 110°C kończy się pierwszy etap rozkładu LiAB. Zmiany w widmie IR amidoboranu litu spowodowane rozkładem są olbrzymie. W zakresie NH powstaje jedno szerokie pasmo, z którego słabo przebijają się pojedyncze pasma drgań rozciągających NH. W zakresie drgań rozciągających BH są widoczne już tylko dwa szerokie sygnały. Świadczy to o zmniejszeniu ilości wiązań bor-wodór i azot-wodór oraz o polimeryzacji próbki. Wyraźnie obecne jest jeszcze drganie zginające BH (1164 cm^{-1}), co świadczy o obecności dwóch atomów wodoru przy atomie boru w produkcie rozkładu LiAB. Najsilniejszym sygnałem w całym widmie jest pasmo rozciągające BN, które również ulega znacznemu poszerzeniu i przesunięciu z 1380 cm^{-1} do 1400 cm^{-1} .

Ogrzanie amidoboranu litu do 250°C skutkuje wydzieleniem drugiej cząsteczki wodoru i zakończeniem procesu rozkładu. Spadek intensywności pasm w obszarze drgań rozciągających NH jest ogromny, a pasmo praktycznie ulega wypłaszczeniu. Z kolei w zakresie BH pojedyncze, szerokie pasmo zachowuje jeszcze niewielką intensywność. Zanika również pasmo zginające BH (1164 cm^{-1}), co świadczy o obecności tylko jednego atomu wodoru przy atomach boru. Najsilniejszym sygnałem jest szerokie pasmo BN tworzącego się azotku boru.

Jakościowe zmiany w widmach IR amidoboranu litu są analogiczne do zmian obserwowanych dla amidoboranu sodu. Świadczy to o podobnych procesach chemicznych zachodzących w obu tych układach podczas ich rozkładu termicznego.

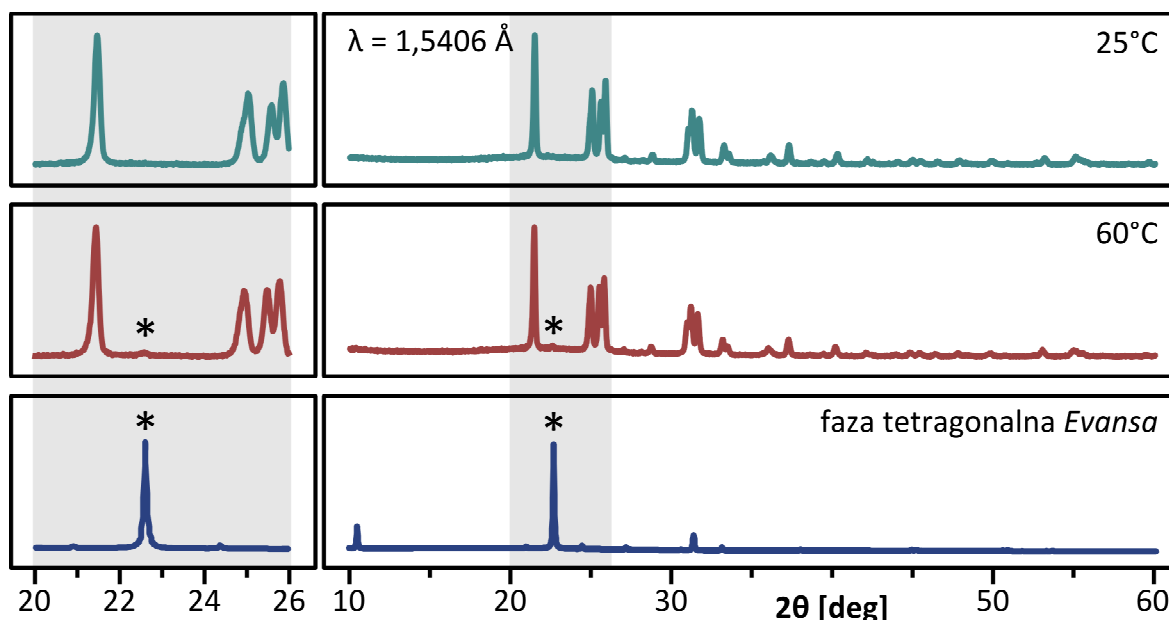
3.2.4.3. Amorfizacja próbek

Przeprowadziłem badania rentgenowskie próbek amidoboranu litu poddanych działaniu wysokiej temperatury. Chciałem sprawdzić, jak mają się zmiany obserwowane w widmach absorpcyjnych IR do zmian struktury krystalicznej LiAB. W szczególności chciałem przyjrzeć się refleksom pochodzącym od $[\text{LiNH}_3]^+[\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3]^-$ (faza tetragonalna Evansa¹⁶⁹). Wytypowałem trzy temperatury, w których przeprowadziłem pomiary:

- 70°C – zmiany widm IR oraz zakończenie procesu endotermicznego,
- 110°C – koniec pierwszego etapu rozkładu LiAB,
- 250°C – koniec drugiego etapu rozkładu LiAB.

Pomiary referencyjne prowadziłem w temperaturze pokojowej na świeżo zsyntezowanych próbkach LiAB.

W temperaturze 60°C zaobserwowałem zwiększenie ilości fazy tetragonalnej Evansa¹⁶⁹ w próbkach LiAB (Rysunek 65). Pewna ilość tej fazy była obecna w próbce już w temperaturze pokojowej. Oznacza to, że proces przegrupowania międzycząsteczkowego, które obserwowałem podczas syntezy LiAB, zachodzi również pod wpływem ogrzewania. Z pomiarów TGA/DSC wynika, że przegrupowanie to jest powolnym procesem endotermicznym zachodzącym w temperaturze 5–80°C. Evans zaobserwował, że do syntezy $[\text{LiNH}_3]^+[\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3]^-$ niezbędne jest ogrzanie mieszaniny substratów do około 50°C¹⁶⁹.

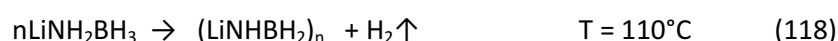


Rysunek 65. Porównanie dyfraktogramu świeżo otrzymanego amidoboranu litu oraz próbki ogrzanej do 60°C. Dla porównania – dyfraktogram soli litowej $[\text{LiNH}_3]^+[\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3]^-$, czyli fazy tetragonalnej Evansa¹⁶⁹. Refleksy pochodzące od fazy tetragonalnej Evansa zostały oznaczone gwiazdką (*). Z lewej strony na szarym polu powiększono zakres kątów 20–26°.

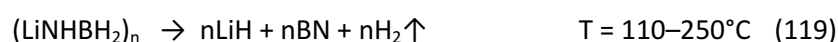
Produkty rozkładu amidoboranu litu w temperaturach 120°C i 250°C są amorficzne (Rysunek 66). W temperaturze 120°C nie zaobserwowałem żadnej fazy krystalicznej. Po ogrzaniu LiAB do 250°C w dyfraktogramie pojawiły się słabe refleksy. Część z nich zidentyfikowałem jako wodorek litu (którego nie było wcześniej w układzie) tworzący się podczas rozkładu LiAB, zachodzącego zgodnie z mechanizmem zaproponowanym przez Shimodę^{130,139}. W procesie tym powstaje wodorek litu, amorficzny azotek boru oraz wodór:



W temperaturze do 110°C wydziela się jedna cząsteczka wodoru i powstaje polimer:

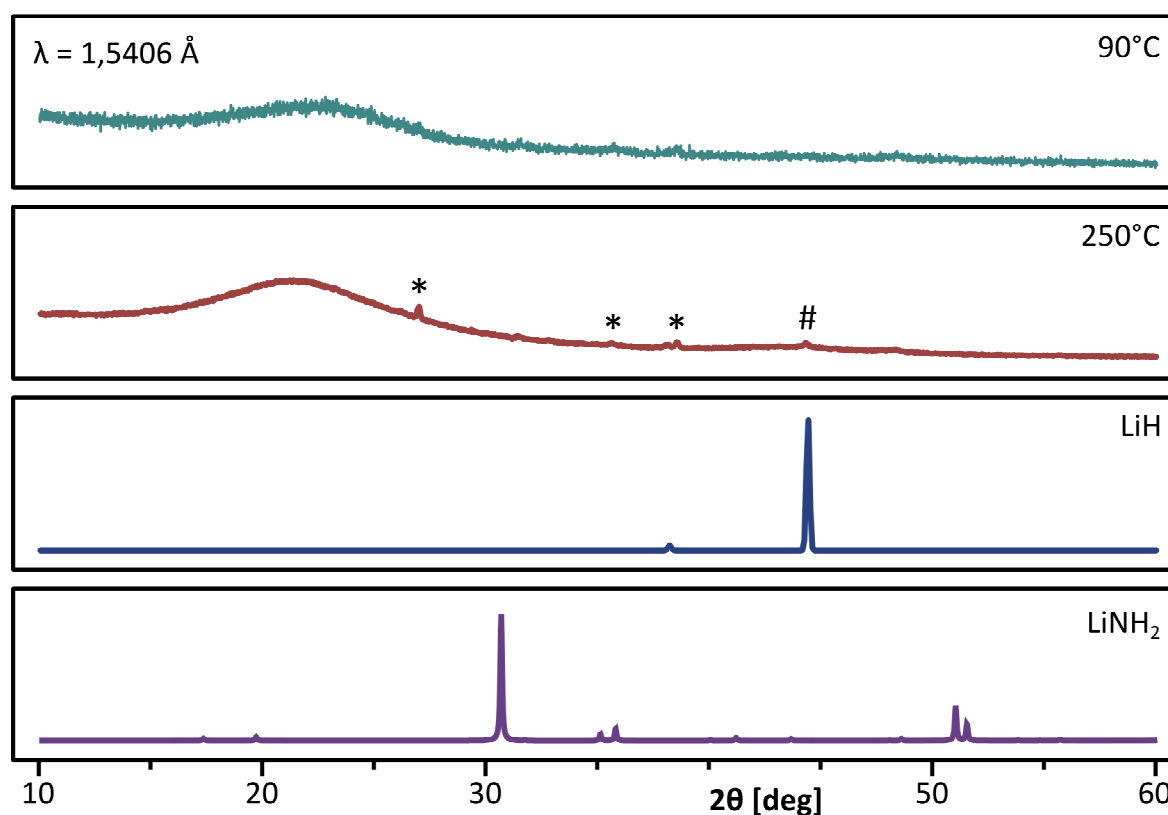


Powyżej 110°C produkt polimerowy wydziela drugą cząsteczkę wodoru:



Zapis ten odbiega od równania zaproponowanego przez Xionga i współpracowników¹²⁵, którzy zakładali tworzenie się produktu polimerycznego $(\text{LiNBH})_n$.

Okazało się, że rozkład termiczny LiAB jest bardziej skomplikowany. W dyfraktogramach rozłożonego LiAB (250°C) pojawiają się słabe refleksy pochodzące od niezidentyfikowanej fazy krystalicznej – nie jest to ani amidek litu, ani pozostałości LiAB oraz fazy tetragonalnej Evansa.



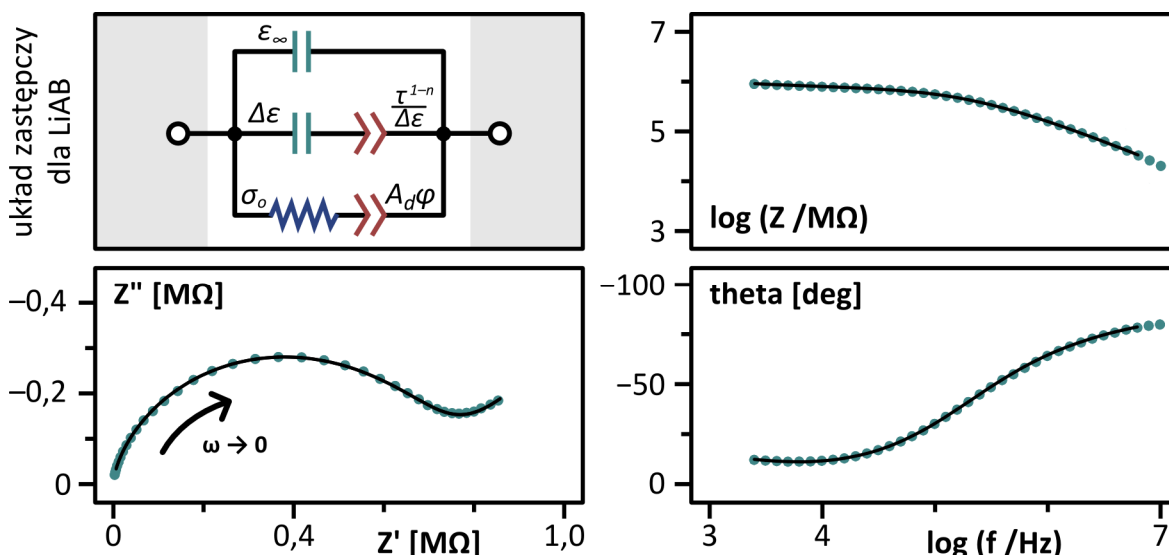
Rysunek 66. Porównanie dyfraktogramów amidoboranu litu ogrzanego do wysokich temperatur: 90°C i 250°C. Dla porównania – dyfraktogramy wodoru litu oraz amidku litu. Refleks LiH został oznaczony krzyżykiem (#), refleksy pochodzące od nieznannej fazy – gwiazdkami (*).

3.2.4.4. Pomiary przewodnictwa elektrycznego

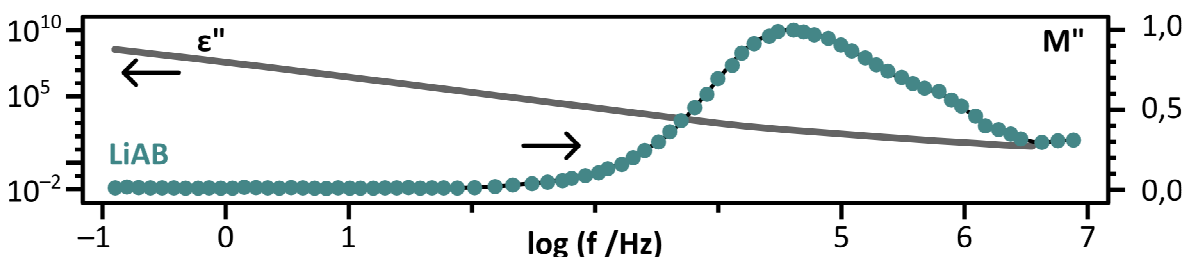
Przeprowadziłem pomiary przewodnictwa elektrycznego dla amidoboranu litu, używając komory pomiarowej własnej konstrukcji (patrz rozdział 2.6.3.). Spodziewałem się, że przewodnictwo elektryczne LiAB będzie większe niż przewodnictwo NaAB, z uwagi na obecność mobilnych jonów litowych w strukturze LiAB.

Podobnie jak dla NaAB zaobserwowałem charakterystyczny kształt widma impedancyjnego LiAB na wykresie Nyquista (Rysunek 67), co świadczy o jonowym charakterze przewodnictwa próbki (Rozdział 3.1.4.4.). Potwierdziła to również analiza modułu elektrycznego (Rysunek 68). Do opisu właściwości elektrycznych LiAB zastosowałem taki sam elektryczny układ zastępczy jak dla NaAB (Rozdział 2.6.2. i Rozdział 3.1.4.4.).

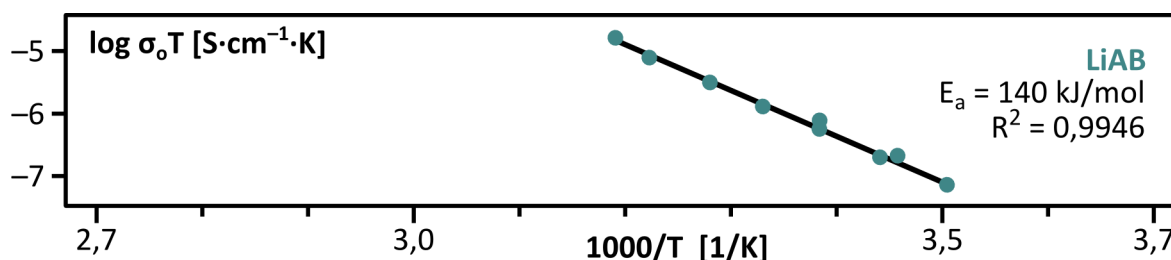
Parametry obwodu zastępczego zostały dopasowane do danych eksperymentalnych oznaczonych punktami na Rysunkach 67 i 68. Wynik dopasowania zaznaczyłem linią ciągłą.



Rysunek 67. Wykres Nyquista w przestrzeni zespolonej, wykres Bodego – modułu impedancji oraz wykres Bodego – kąta fazowego dla amidoboranu litu w temperaturze 54°C. Na wykresie Nyquista oznaczono kierunek spadku częstotliwości. W lewym górnym rogu przedstawiono układ zastępczy o parametrach: $\epsilon_\infty = 6,7 \pm 0,1$; $\Delta\epsilon = 27 \pm 4$; ($\epsilon_s = 34 \pm 4$); $\tau_n = (6,6 \pm 0,7) \times 10^{-6}$ s; $n = 0,55 \pm 0,02$; $\sigma_o = (1,40 \pm 0,01) \times 10^{-6}$ S/cm; $A_d = 52 \pm 1 \mu F cm^{-2}$; $\varphi = 0,5$. Punkty reprezentują dane eksperymentalne, a linie – wynik dopasowania modelu zastępczego.



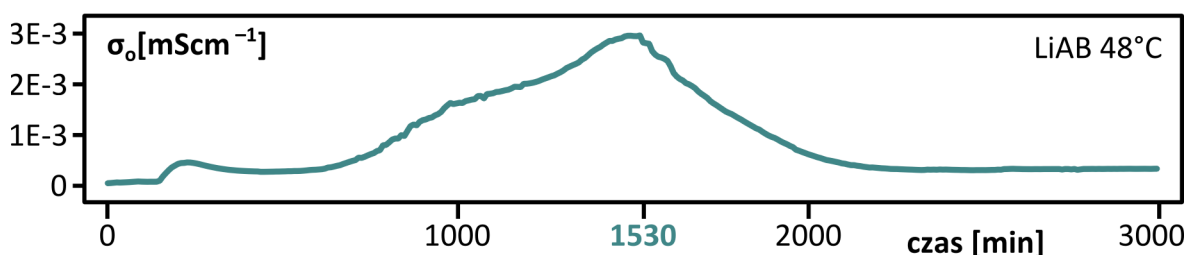
Rysunek 68. Wykres części urojonej modułu elektrycznego ($M^* = 1/\epsilon^*$), M'' (kropki) oraz części urojonej stałej dielektrycznej, ϵ'' (szara linia ciągła) w funkcji logarytmu częstotliwości dla LiAB.



Rysunek 69. Wyznaczanie energii aktywacji przewodnictwa jonowego dla amidoboranu litu. Pomiary dla LiAB przeprowadzono w zakresie temperatur ok. 15–45°C.

Wyznaczone przewodnictwo właściwe amidoboranu litu ($9,62 \cdot 10^{-8}$ S/cm, 40°C) okazało się być o ponad dwa rzędy wielkości niższe od przewodnictwa NaAB ($3,28 \cdot 10^{-5}$ S/cm, 39°C; patrz Rozdział 3.1.4.4.). Energia aktywacji przewodnictwa jonowego dla LiAB wynosi 140 kJ/mol i jest to wartość porównywalna z wartością wyznaczoną dla amidoboranu sodu ($E_a = 158$ kJ/mol), co świadczy o podobnym mechanizmie przewodnictwa (Rysunek 69). W obu tych związkach za przewodnictwo jonowe mogą odpowiadać podobne jony. Mogą to być jony metaloamonowe $[\text{MNH}_3]^+$ powstające wraz z przegrupowaniem do faz Evansa. Niższe przewodnictwo jonów $[\text{LiNH}_3]^+$ w porównaniu z jonami $[\text{NaNH}_3]^+$ można tłumaczyć różnicami w budowie krystalicznej i trwałości faz Evansa. Sól litowa $[\text{LiNH}_3]^+[\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3]^-$ jest krystaliczna, natomiast sól sodowa $[\text{NaNH}_3]^+[\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3]^-$ jest amorficzna i rozkłada się do krystalicznej formy $\text{Na}^+[\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3]^-$. Nie można również wykluczyć śladowej obecności jonów amonowych w próbkach amidoboranu litu.

Wyznaczając energię aktywacji przewodnictwa jonowego LiAB, prowadziłem pomiary w coraz wyższych temperaturach. Podobnie jak w przypadku NaAB zaobserwowałem dryft sygnału po pełnej stabilizacji temperatury układu pomiarowego. Przeprowadziłem więc pomiary izotermiczne przewodnictwa LiAB w 48°C (w zakresie wydzielania amoniaku). Zaobserwowałem początkowy wzrost przewodnictwa, a następnie jego spadek w czasie (Rysunek 70). Przeprowadziłem pomiar FTIR próbki po eksperymencie – kształt pasm zakresu drgań NH wskazywał na wydzielenie amoniaku. Zaobserwowany przebieg zmian przewodnictwa LiAB świadczy o dwuetapowości procesu wydzielania amoniaku: początkowo tworzy się forma jonowa¹⁸⁰, $[\text{LiNH}_3]^+[\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3]^-$, która następnie rozkłada się, wydzielając amoniak.



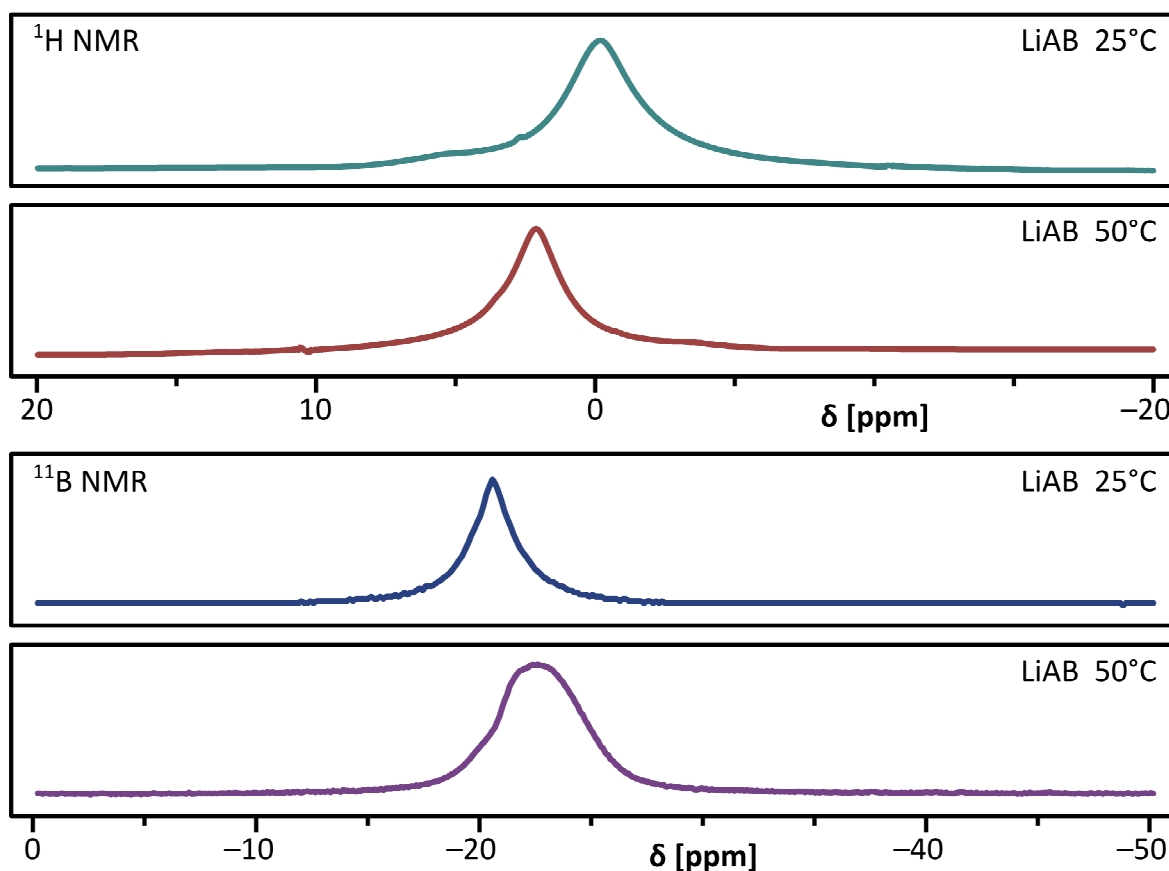
Rysunek 70. Izotermiczny pomiar przewodnictwa amidoboranu litu prowadzony w temperaturze około 48°C.

3.2.4.5. Pomiary NMR w ciele stałym

Prof. Wiktor Koźmiński przeprowadził pomiary rezonansowe ^{11}B NMR oraz ^1H NMR w ciele stałym przygotowanych przeze mnie próbek amidoboranu litu ogrzanych do temperatury 50°C . Porównując wyniki z widmami próbek nieogrzewanych, liczyłem na zaobserwowanie ewentualnych zmian wywołanych procesem transformacji do formy $[\text{LiNH}_3]^+[\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3]^-$ (Rysunek 71).

Wyniki pomiarów ^{11}B NMR oraz ^1H NMR w fazie stałej nie dały jasnych przesłanek o zachodzących procesach chemicznych. W wyniku ogrzewania próbki LiAB do 50°C sygnał w widmie borowym ulega przesunięciu z wartości $-20,6$ ppm do wartości $-22,4$ ppm. Jest to spowodowane wzrostem gęstości elektronowej na atomie boru na skutek osłabienia wiązań B–N. Takiego osłabienia można się spodziewać w wyniku transformacji LiAB do formy jonowej $[\text{LiNH}_3]^+[\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3]^-$.

Zmiany w widmach rezonansowych LiAB zachodzące w wyniku ogrzania próbki do 50°C są jakościowo podobne do zmian obserwowanych dla NaAB. Świadczy to o dużym podobieństwie obu tych związków.

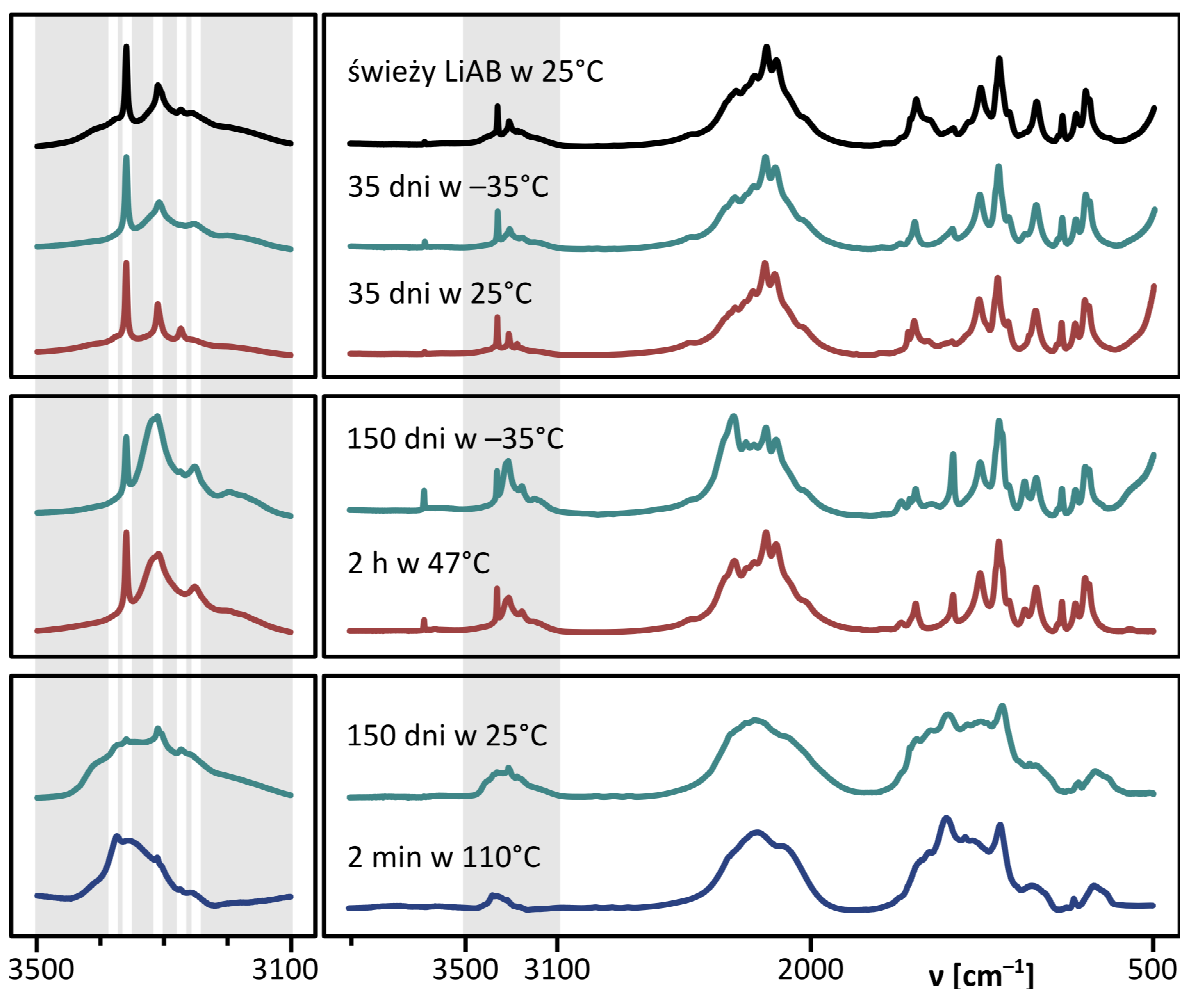


Rysunek 71. Porównanie widm ^{11}B NMR oraz ^1H NMR amidoboranu litu ogrzanego do 50°C oraz próbki nieogrzewanej (25°C).

3.2.5. Trwałość próbek amidoboranu litu w czasie

Przeprowadziłem eksperyment sprawdzający trwałość próbek amidoboranu litu w czasie (identyczny jak dla NaAB). Serię jednakowych próbek LiAB umieściłem w komorze rękawicowej w atmosferze gazu obojętnego. Część próbek przechowywałem w temperaturze pokojowej, pozostałe umieściłem w zamrażarce w temperaturze -35°C . W odstępach kilkudniowych rejestrowałem ich widma absorpcyjne IR (Rysunek 72) oraz dyfraktogramy proszkowe (Rysunek 73). Dzięki temu mogłem kompleksowo prześledzić zmiany zachodzące w widmach IR oraz dyfraktogramach wywołane upływem czasu.

Okazało się, że świeżo zsyntezowany LiAB w temperaturze pokojowej jest bardziej stabilny w porównaniu z NaAB. Nawet po miesiącu przechowywania w warunkach normalnych nie zaobserwowałem zmian w widmach IR mogących świadczyć o rozkładzie próbki bądź postępującym przegrupowaniu do fazy tetragonalnej $[\text{LiNH}_3]^+[\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3]^-$ Evansa¹⁶⁹.



Rysunek 72. Porównanie absorpcyjnych widm IR amidoboranu litu poddanego eksperymentowi postarzania w temperaturze -35°C oraz 25°C z widmami próbek LiAB ogrzanych do 47°C , 75°C i 110°C . Dla porównania – widmo IR świeżo otrzymanego LiAB. Z lewej strony na szarym polu powiększono zakres drgań NH, białymi liniami zaznaczono pasma NH amidoboranu litu.

Próbka amidoboranu litu przechowywana przez miesiąc w temperaturze -35°C nie wykazała żadnych oznak świadczących o jej rozkładzie. Widmo IR próbki jest niemal identyczne jak widmo świeżo otrzymanego LiAB.

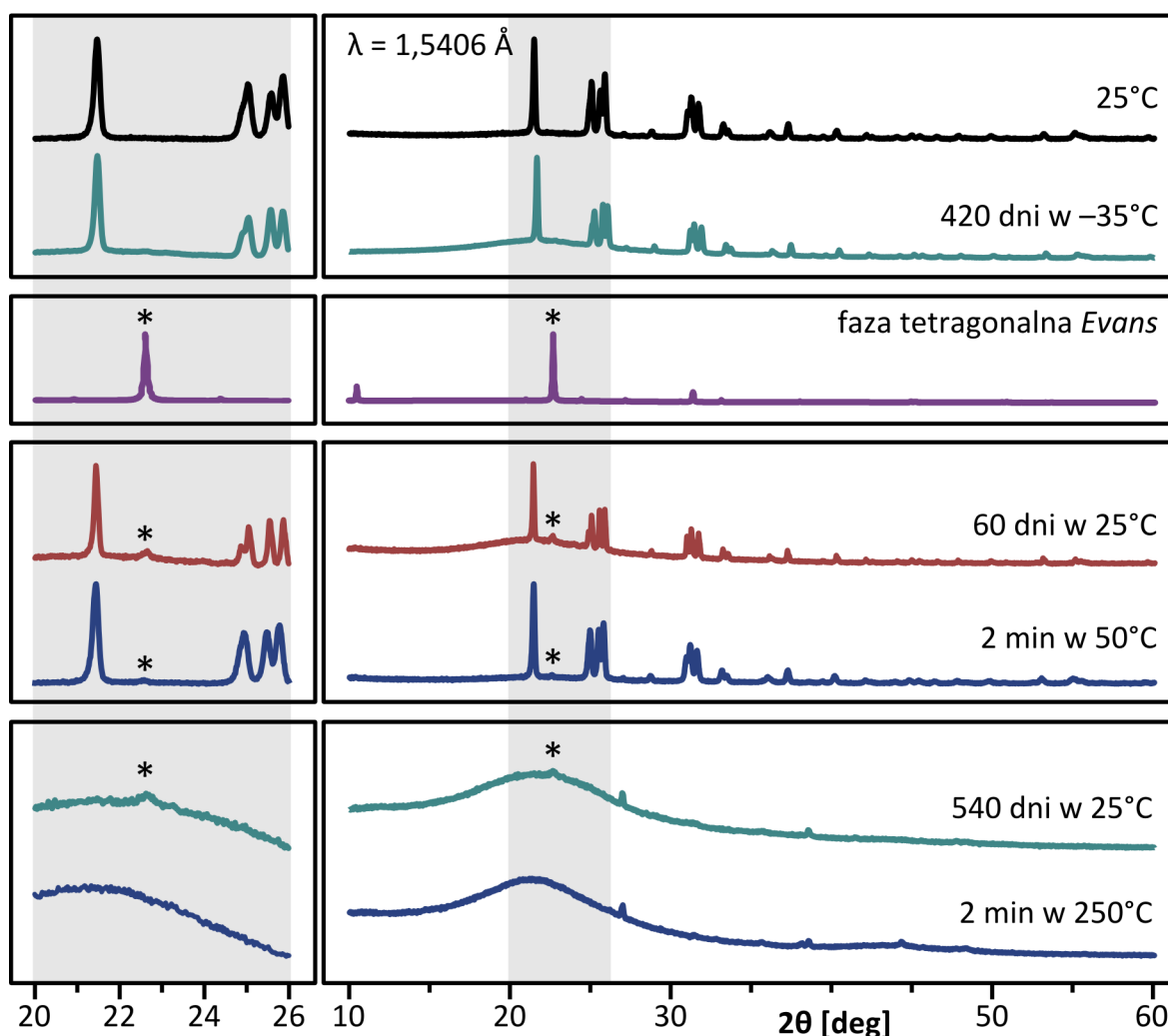
Jednak długie, pięciomiesięczne przechowywanie amidoboranu litu w temperaturze -35°C powoduje niewielkie zmiany w jego widmie IR. Po 150 dniach próbka LiAB przypomina próbki ogrzewane przez kilka godzin w temperaturze około 50°C . W zakresie drgań rozciągających NH pojawia się nowe szerokie pasmo 3315 cm^{-1} zlewające się z pasmem 3310 cm^{-1} . W zakresie drgań BH dochodzi do zmiany w intensywnościach pasm: pasmo 2326 cm^{-1} (o średniej intensywności w 25°C) ulega przesunięciu do 2333 cm^{-1} oraz znacznemu wzmocnieniu i staje się najsilniejszym pasmem rejonu BH.

Z kolei pięciomiesięczne przechowywanie próbek LiAB w temperaturze pokojowej wykazało, że jest to związek nietrwały w tych warunkach. Po 150 dniach eksperymentu próbka amidoboranu litu miała właściwości próbki rozłożonej termicznie w 110°C . W zakresie NH powstało jedno szerokie pasmo, na którego tle były widoczne pojedyncze pasma drgań rozciągających NH, a w zakresie drgań BH pozostały dwa szerokie sygnały. Najsilniejszym sygnałem jest pasmo BN, które uległo znacznemu poszerzeniu i przesunięciu z 1380 cm^{-1} do 1400 cm^{-1} . Świadczy to o desorpcji wodoru oraz o polimeryzacji próbki. Wyraźne jest również pasmo pochodzące od drgania zginającego BH (1164 cm^{-1}), co świadczy o obecności dwóch atomów wodoru przy atomie boru. LiAB ulega więc powolnemu rozkładowi z wydzielaniem wodoru i amoniaku. Jedynie bariera kinetyczna umożliwia syntezę tego związku i hamuje jego spontaniczny rozkład.

Wyniki analizy rentgenowskiej (Rysunek 73) próbek LiAB przechowywanych w zamrażarce w -35°C potwierdziły wnioski wyciągnięte z analizy widm IR. LiAB jest bardziej stabilny w niskich temperaturach. Po 14 miesiącach przechowywania w -35°C amidoboran litu nie ulega żadnym przemianom. Nie zaobserwowałem wzrostu intensywności refleksów pochodzących od tetragonalnej fazy Evansa $[\text{LiNH}_3]^+[\text{BH}_3\text{NH}_2\text{NH}_3]^-$. Są to wyniki sprzeczne z pomiarami FTIR. Być może ilość wytworzonej fazy Evansa jest zbyt mała, by móc ją wykryć metodą XRD, lecz jest na tyle duża, że powoduje widoczne zmiany w widmach IR.

Próbki LiAB przechowywane w temperaturze pokojowej przez dwa miesiące dają obraz dyfrakcyjny ze zwiększoną zawartością fazy tetragonalnej Evansa podobnie jak próbki ogrzewane przez godzinę w 50°C . Pojawienie się fazy Evansa świadczy o powolnym postępowaniu procesu wydzielania amoniaku.

Dłuższa ekspozycja (18 miesięcy) amidoboranu litu na temperaturę pokojową skutkuje jego rozkładem. Dyfraktogramy próbek postarzanych są niemal identyczne jak obraz dyfrakcyjny próbek rozłożonych w 250°C . Różnica polega na tym, że w nieogrzewanych próbkach LiAB pozostają śladowe ilości tetragonalnej fazy Evansa.



Rysunek 73. Zestawienie dyfraktogramów proszkowych amidoboranu litu przechowywanego w temperaturze -35°C oraz 25°C z dyfraktogramami próbek LiAB ogrzanych do 50°C oraz 250°C . Dla porównania – dyfraktogram świeżo otrzymanego LiAB oraz tetragonalnej fazy Evansa. Z lewej strony na szarym polu powiększono zakres kątów $20\text{--}26^{\circ}$. Refleksy pochodzące od fazy tetragonalnej Evansa oznaczono gwiazdką (*).

Amidoboran litu jest związkiem nietrwałym termodynamicznie w warunkach normalnych, choć w ciągu pierwszego miesiąca od syntezy nie obserwuje się żadnych zmian świadczących o jego rozkładzie. Po dwóch miesiącach w próbkach pojawia się niewielka ilość fazy tetragonalnej Evansa, co jest pierwszym etapem procesu wydzielania amoniaku. W wyniku półrocznego leżakowania próbek następuje rozkład LiAB z wydzielaniem wodoru i amoniaku. Oznacza to, że spontaniczny rozkład LiAB będzie powoli w temperaturze pokojowej.

Przechowywanie w temperaturze -35°C znacznie spowalnia proces rozkładu amidoboranu litu. W widmach IR zaobserwowałem zmiany świadczące o transformacji do fazy Evansa, jednak jej obecności nie wykryłem metodą XRD (być może jej ilość była zbyt mała, by móc ją zaobserwować). Amidoboran litu jest związkiem trwalszym w porównaniu z NaAB.

3.3. Amidoboran litowo-sodowy [skrótowo: NaLi(AB)₂], wzór sumaryczny: Na[Li(NH₂BH₃)₂]

Po udanej syntezie i scharakteryzowaniu amidoboranów litu i sodu zdecydowałem się na syntezę amidoboranu mieszanego, zawierającego kationy dwóch różnych metali. Ze względu na podobieństwo strukturalne LiAB oraz NaAB istniała szansa stworzenia mieszanego związku litowo-sodowego. Można było przypuszczać, że układ mieszany będzie miał inne właściwości od swoich monometalicznych prekursorów, jak ma to miejsce chociażby w układach wodorkowych⁵⁰, glinowodorkowych^{187,188,189} i borowodorkowych^{190,191,192}.

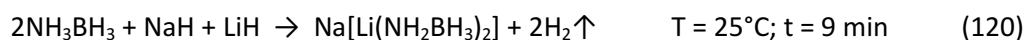
Wiosną 2009 roku wspólnie z Radostiną Genovą po raz pierwszy otrzymałem NaLi(AB)₂. Wyniki ukazały się w 2011 roku w *Dalton Transactions*¹⁵². Jak się później okazało, byliśmy jedną z trzech grup badawczych, które otrzymały w tym samym czasie dwumetaliczny amidoboran^{150,151}.



Rysunek 74. Zdjęcie świeżo otrzymanego amidoboranu litowo-sodowego w misie mielącej (po lewej) oraz próbki przechowywanej wewnątrz komory rękawicowej (po prawej).

3.3.1. Synteza

Syntezę prowadziłem metodą mechanochemiczną na sucho. Podobnie jak w przypadku NaAB i LiAB używałem młyna dyskowego, a cały proces syntezy przebiegał w atmosferze gazu obojętnego (argon). Syntezę prowadziłem, wychodząc z borazanu (134 mg) i mieszaniny wodorku litu (17 mg) i wodorku sodu (51 mg), w stosunku molowym 2:1:1. Reakcja przebiega zgodnie z równaniem:



Podczas mielenia zaobserwowałem wzrost ciśnienia wewnątrz misy mielącej, a w reakcji wydzielał się bezbarwny gaz i można było wyczuć charakterystyczny, ostry zapach amoniaku. Otrzymywany amidoboran litowo-sodowy to kremowoszary, sypki proszek (Rysunek 74).

Produkt o najwyższej czystości otrzymuje się podczas 9-minutowego mielenia podzielonego na trzy etapy, z których każdy trwa 3 minuty. Pomiedzy kolejnymi etapami mielenia należy robić przerwy (około 5 minut) na chłodzenie układu. Przerwy w mieleniu zapobiegają przegrzaniu młyna oraz rozkładowi otrzymywanego produktu.

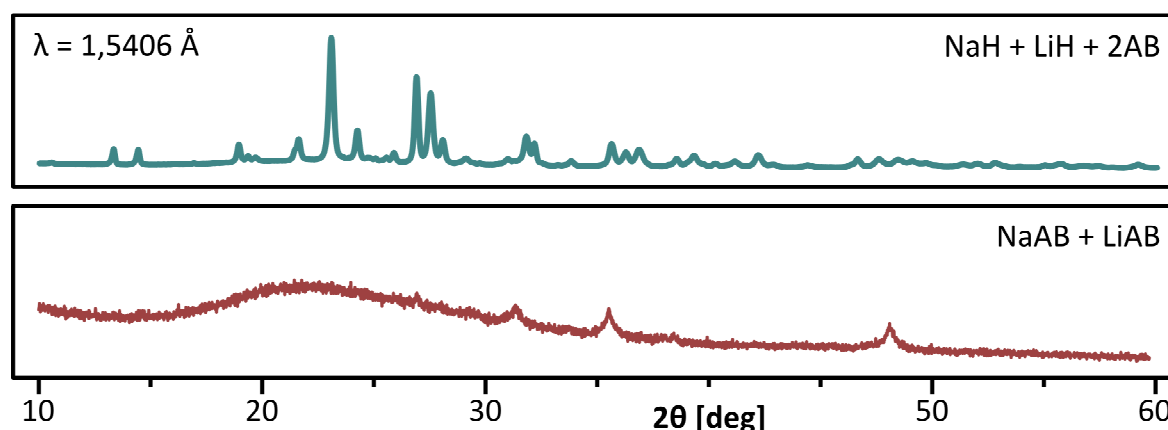
Zbadałem skład pierwiastkowy otrzymanego NaLi(AB)_2 (Tabela 10). Spodziewałem się zaobserwować w produkcie niższą zawartość wodoru i azotu spowodowaną wydzielaniem amoniaku w reakcji syntezy – analogicznie do badań nad NaAB i LiAB. Rzeczywiście, zawartość wodoru i azotu w próbce amidoboranu sodowo-litowego jest niższa od obliczonej teoretycznie. Ostry zapach gazu wydzielanego podczas mielenia pochodzi z pewnością od amoniaku.

Tabela 11. Porównanie wyników pomiaru składu pierwiastkowego amidoboranu litowo-sodowego z wartościami obliczonymi teoretycznie¹⁵².

		amidoboran litowo-sodowy ¹⁵²	
		teoria	eksperyment
H		11,1%	10,9%
N		31,1%	27,9%
C		0%	0,13%

Niższa zawartość wodoru i azotu w świeżo otrzymanym amidoboranie litowo-sodowym świadczy o reakcji rozkładu zachodzącej powoli w temperaturze pokojowej lub o reakcji ubocznej zachodzącej podczas procesu syntezy. Podczas syntezy każdego z amidoboranów metali alkalicznych zachodzi proces odpowiedzialny za wydzielanie amoniaku.

Próbowałem również otrzymać amidoboran litowo-sodowy w bezpośredniej reakcji NaAB z LiAB. Przeprowadziłem krótkie mielenie (2 razy po 3 minuty), żeby nie doprowadzić do rozkładu substratów. Otrzymany produkt to szary proszek. Obraz dyfrakcyjny tak przygotowanej próbki zawiera trzy słabe refleksy, których nie byłem w stanie przypisać do żadnej znanej fazy krystalicznej (Rysunek 75). Tą metodą nie można otrzymać amidoboranu litowo-sodowego.

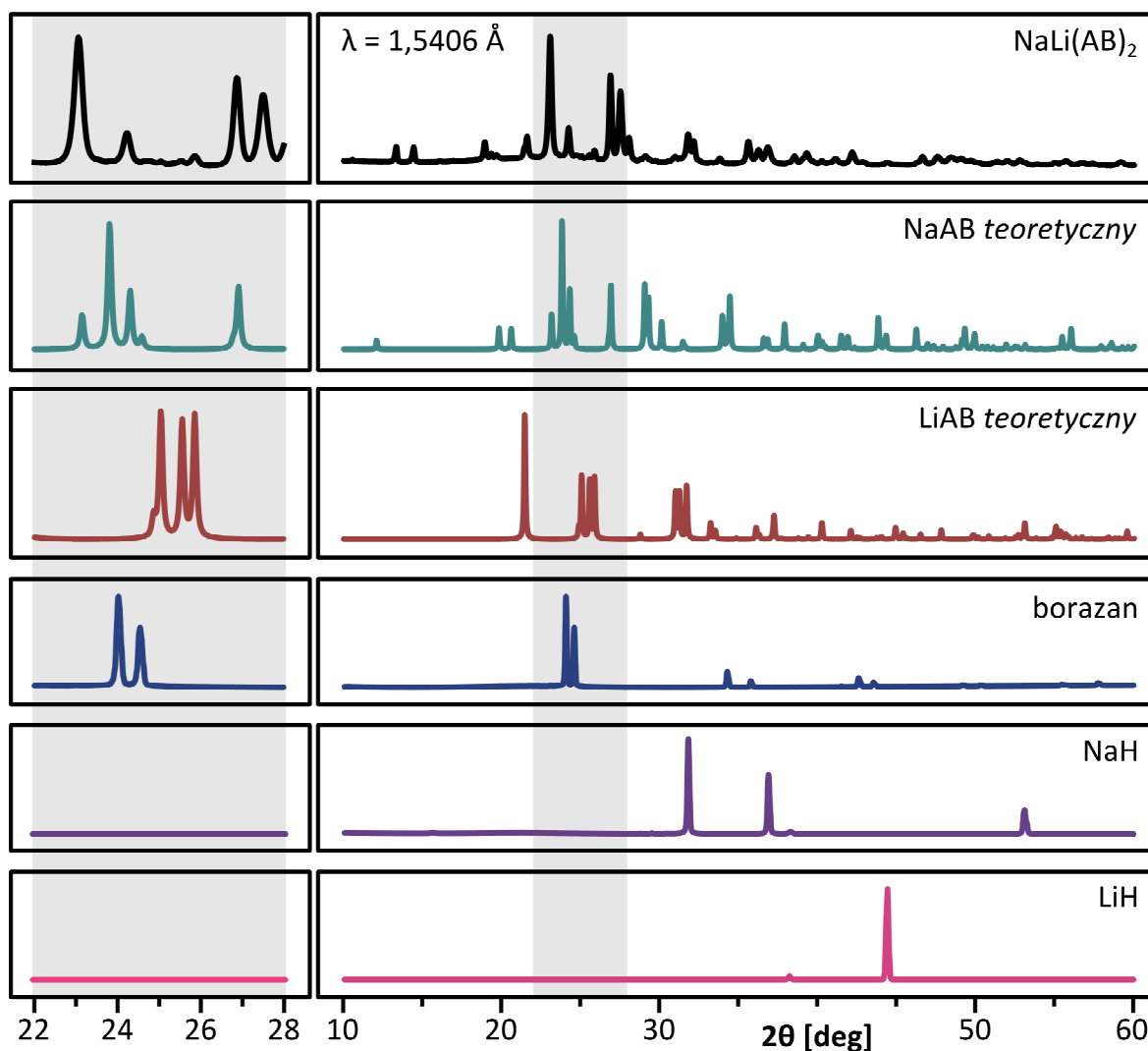


Rysunek 75. Porównanie dyfraktogramów proszkowych amidoboranu litowo-sodowego otrzymanego w reakcji borazanu z wodorkami metali oraz próbki otrzymanej w wyniku mielenia równomolowej mieszaniny amidoboranów sodu i litu.

3.3.2. Rentgenowska analiza strukturalna

Amidoboran litowo-sodowy nie był wcześniej opisywany w literaturze¹⁵². Pierwszym badaniem, jakie wykonałem po syntezie była analiza rentgenostrukturalna. Byłem ciekaw, czy uzyskany przeze mnie materiał jest rzeczywiście nowym, dwumetalicznym związkiem chemicznym, czy prostą mieszaniną znanych LiAB i NaAB.

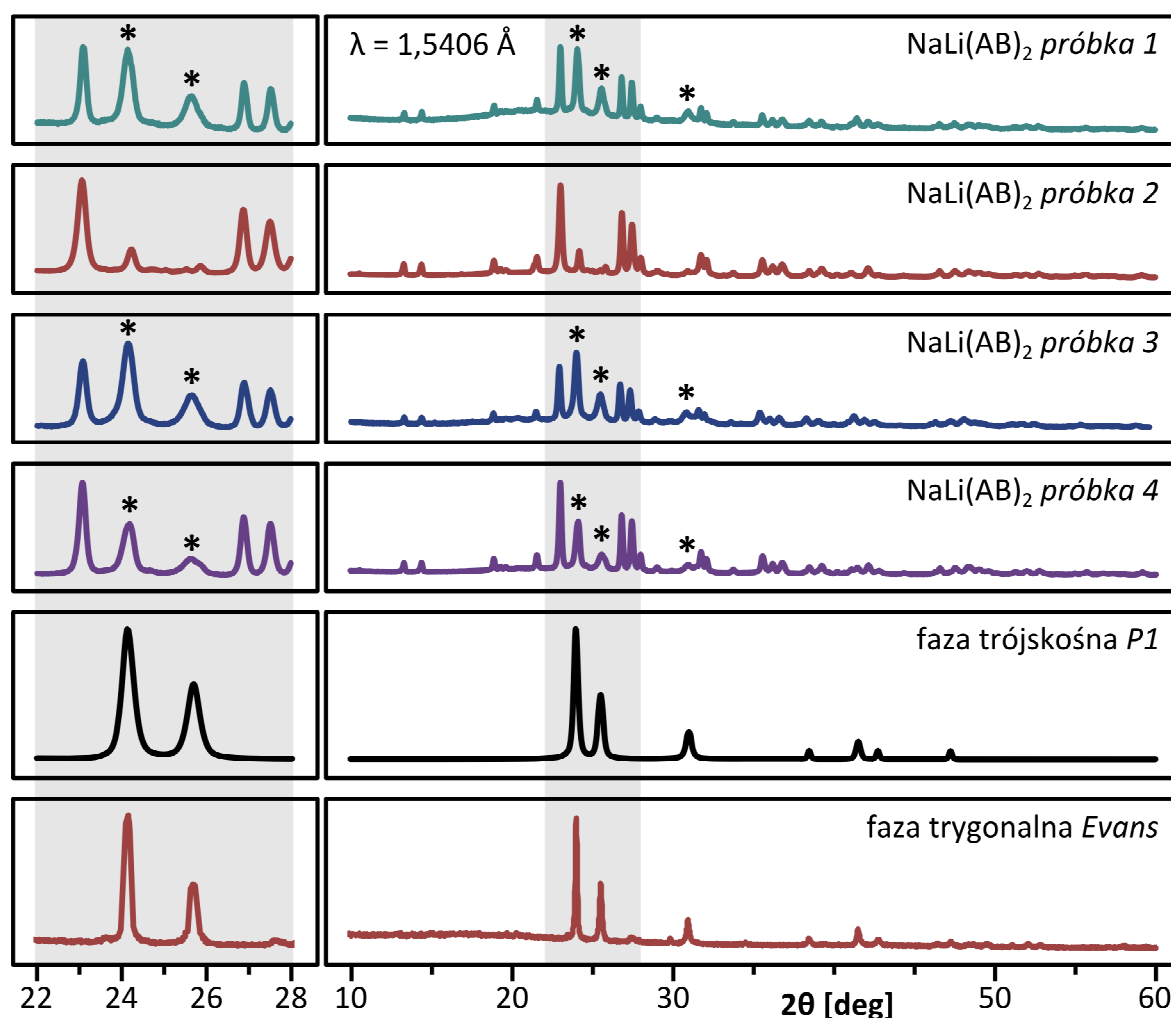
W obrazie dyfrakcyjnym próbki amidoboranu litowo-sodowego nie znalazłem refleksów pochodzących od LiAB oraz NaAB, a także od żadnego z substratów ani od żadnej znanej fazy krystalicznej (zawierającej atomy Na, Li, N, B, H), co jest dowodem na otrzymanie nowego, nieznanego wcześniej związku chemicznego (Rysunek 76). Otrzymałem materiał dający gęszcz refleksów dyfrakcyjnych, ale nie wiedziałem, czy mam do czynienia z jedną nieznaną fazą krystaliczną, czy z mieszaniną faz.



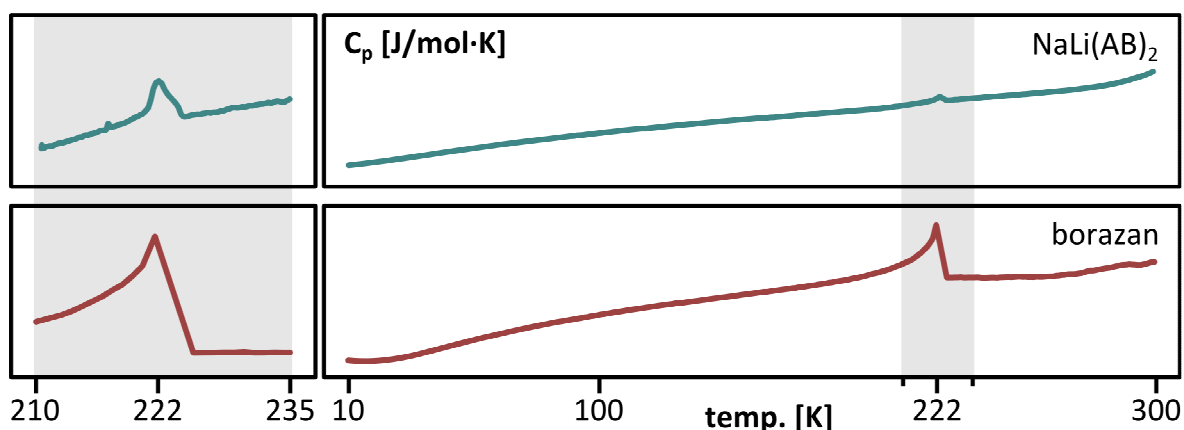
Rysunek 76. Porównanie dyfraktogramów proszkowych otrzymanego amidoboranu litowo-sodowego ze znanymi fazami krystalicznymi, które mogły być obecne w próbce: NaAB, LiAB, borazan, NaH, LiH. Z lewej strony na szarym polu powiększono zakres kątów 22–28°.

Przygotowałem cztery próbki amidoboranu litowo-sodowego, żeby sprawdzić powtarzalność stosowanej metody syntezy. Okazało się, że dyfraktogramy proszkowe tych próbek tylko nieznacznie różnią się od siebie. Mgr Tomasz Jaroń zauważył siedem refleksów, których intensywność rosła lub malała w ten sam sposób w dyfraktogramach różnych próbek (24,13°; 25,62°; 31,01°; 38,54°; 41,50°; 42,80°; 48,35°) względem pozostałych refleksów dyfrakcyjnych (Rysunek 77). Następnie zindeksował te siedem refleksów w trójskośnej komórce elementarnej *P1*. Pozostałe refleksy dyfrakcyjne występowały w każdej z próbek w identycznym stosunku intensywności, można było więc sądzić, że reprezentują tę samą fazę krystaliczną.

W 2012 roku (już po ukazaniu się publikacji o $\text{NaLi}(\text{AB})_2$)¹⁵² trafiłem na rozprawę doktorską Iana Evansa¹⁶⁹. Okazało się wówczas, że faza trójskośna wykryta w próbkach $\text{NaLi}(\text{AB})_2$ to sól sodowa $\text{Na}^+[\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3]^-$ o symetrii trygonalnej (*P31c*). Dyfraktogram fazy Evansa zawiera te same refleksy o tym samym stosunku intensywności, co siedem refleksów wyizolowanych z dyfraktogramów $\text{NaLi}(\text{AB})_2$ i przypisanych do nieznanej fazy trójskośnej *P1* (Rysunek 77).



Rysunek 77. Porównanie dyfraktogramów proszkowych czterech różnych próbek amidoboranu litowo-sodowego. Dla porównania – faza trygonalna $\text{Na}^+[\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3]^-$ Evansa¹⁶⁹ oraz poglądowy rysunek przedstawiający siedem wyizolowanych refleksów reprezentujących fazę trójskośną *P1*.

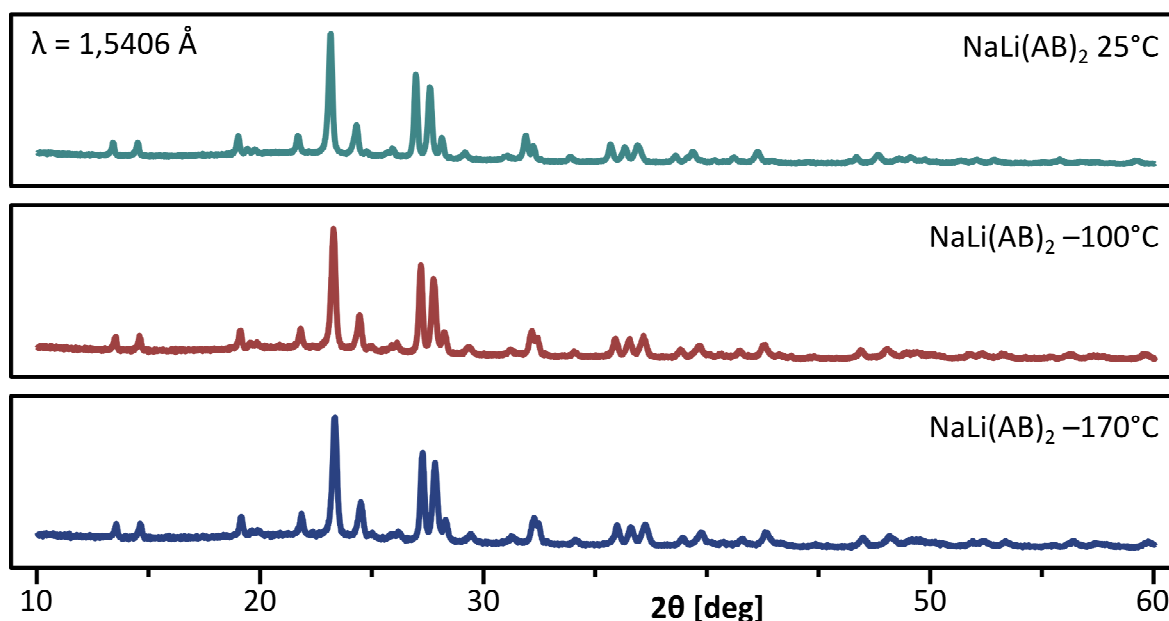


Rysunek 78. Pomiar ciepła właściwego amidoboranu litowo-sodowego w zakresie temperatur od 10 K do 300 K. Zakres z obserwowanym przejściem fazowym – w powiększeniu. Dla porównania – pomiar ciepła właściwego borazanu. Skala ciepła właściwego arbitralna dla każdego pomiaru.

Podobnie jak dla pozostałych amidoboranów metali alkalicznych przeprowadziłem pomiary ciepła właściwego $\text{NaLi}(\text{AB})_2$ w zakresie temperatur 10–300 K w celu odnalezienia ewentualnego przejścia fazowego do niskotemperaturowej fazy krystalicznej (Rysunek 78). Zaobserwowałem tylko jeden pik w 223 K (-50°C), czyli w rejonie przejścia fazowego borazanu w 222 K.

Badania rentgenowskie w temperaturach poniżej 223 K nie wykazały obecności niskotemperaturowej fazy krystalicznej $\text{NaLi}(\text{AB})_2$. Dyfraktogramy otrzymane w temperaturach -100°C i -170°C nie różnią się od dyfraktogramu referencyjnego z 25°C (Rysunek 79).

Sygnał ciepła właściwego w 223 K pochodzi zatem najprawdopodobniej od śladowych ilości borazanu, który powstał w próbce $\text{NaLi}(\text{AB})_2$ w reakcji hydrolizy spowodowanej jej kontaktem z powietrzem atmosferycznym podczas prowadzenia pomiaru (podobnie jak dla NaAB oraz LiAB).

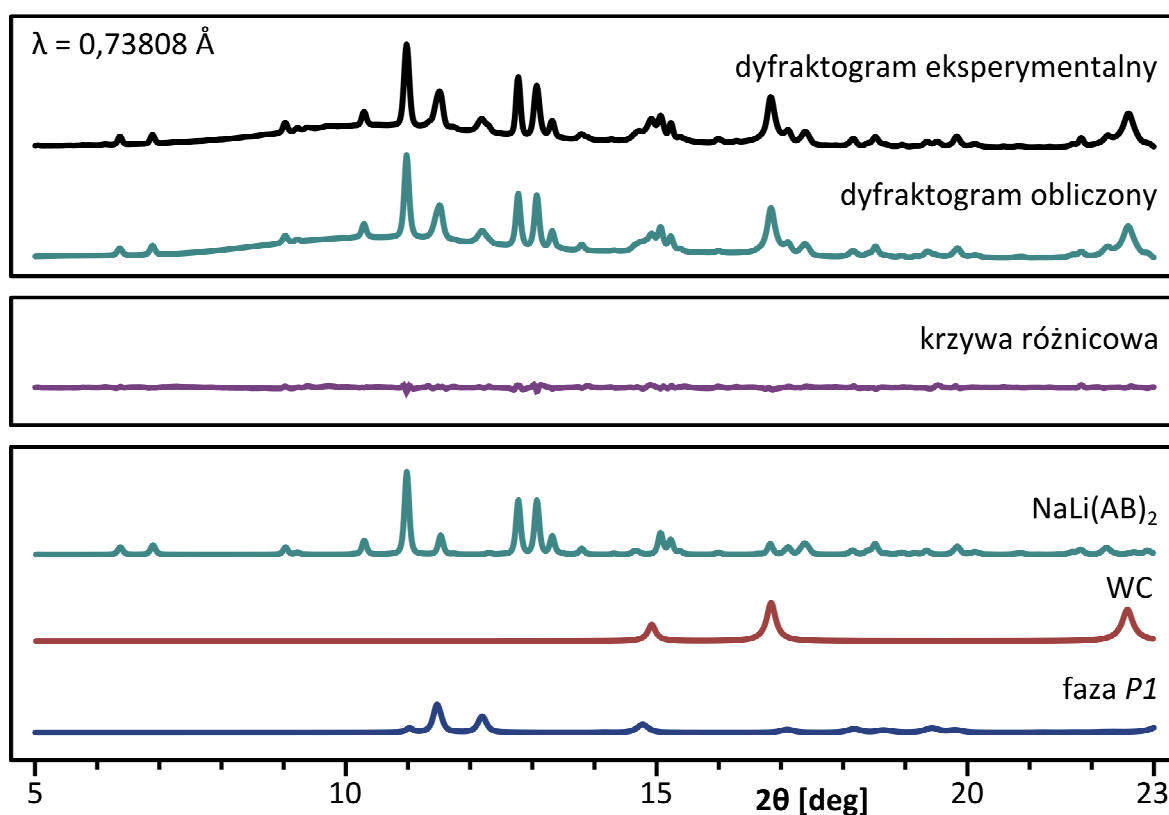


Rysunek 79. Zestawienie dyfraktogramów proszkowych amidoboranu litowo-sodowego zmierzonych w temperaturach 25°C , -100°C oraz -170°C .

3.3.3. Struktura krystaliczna

Mimo zidentyfikowania wszystkich refleksów pochodzących od NaLi(AB)_2 nie powiodły się moje próby rozwiązania jego struktury krystalicznej. Dlatego nasz zespół nawiązał współpracę z dr. Yaroslavem Filinchukiem z ESRF w Grenoble w Szwajcarii, który podjął się przeprowadzenia badań rentgenowskich z wykorzystaniem pomiaru synchrotronowego. Próbki NaLi(AB)_2 przygotowałem w Warszawie, szczelnie zamknąłem w cienkościennych kapilarach kwarcowych i wysłałem do ESRF. Od przygotowania próbek NaLi(AB)_2 do chwili pomiaru XRD upłynęły 2 dni.

Dr Filinchuk przeprowadził badania amidoboranu litowo-sodowego w czerwcu 2010 roku. Podczas badań korzystał z detektora MAR345. Przyrząd został skalibrowany przy użyciu próbki referencyjnej LaB6 w temperaturze pokojowej. Dyfraktogramy NaLi(AB)_2 były rejestrowane w zakresie kątów $3\text{--}23,3^\circ$ przy długości fali $\lambda = 0,73808 \text{ \AA}$ (Rysunek 80). Został przeprowadzony eksperyment rozkładu termicznego próbki NaLi(AB)_2 w zakresie temperatur od $31,5^\circ\text{C}$ do $111,7^\circ\text{C}$ przy użyciu systemu stabilizacji temperatury Oxford Cryostream 700+. Dyfraktogramy o czasie rejestracji 30 sekund były rejestrowane co 2 minuty w celu dokładnego zidentyfikowania refleksów pochodzących od badanej fazy krystalicznej. Początek rozkładu NaLi(AB)_2 zaobserwowano w temperaturze 47°C , a jego koniec w temperaturze 63°C .

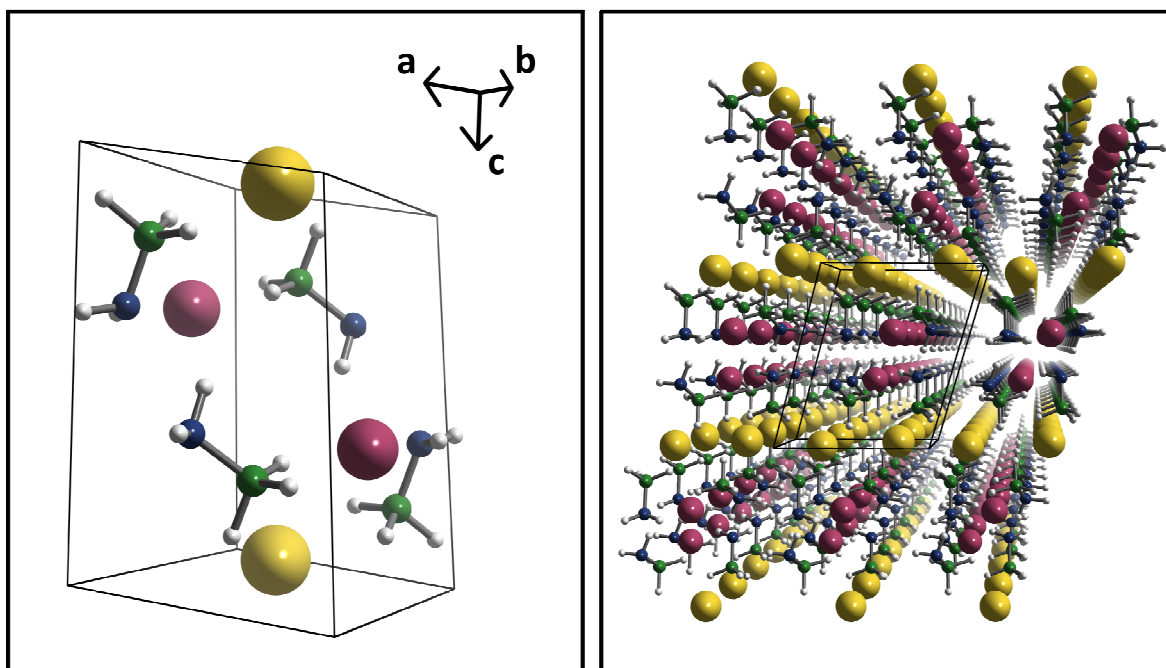


Rysunek 80. Wyniki pomiarów dyfrakcyjnych amidoboranu litowo-sodowego wykonanych w ESRF przy długości fali $\lambda = 0,73808 \text{ \AA}$. Porównanie dyfraktogramu eksperymentalnego z obliczonym teoretycznie na podstawie rozwiązanej struktury. Poniżej krzywa różnicowa. W dolnej sekcji – trzy fazy krystaliczne, których obecność została uwzględniona podczas rozwiązywania struktury.

Trzyście refleksów dyfrakcyjnych NaLi(AB)_2 zostało zindeksowanych przez dr. Filinchuka w programie Dicol¹⁹³ w komórce trójskośnej. Próby znalezienia rozwiązań o wyższej symetrii zawiodły. Struktura krystaliczna została rozwiązana w komórce elementarnej $P1$ w programie FOX¹⁹⁴. Pozycje atomów litu i sodu oraz obu niezależnych grup amidoboranowych zostały zoptymalizowane przy zastosowaniu usztywnienia ich geometrii (*rigid body*) oraz wprowadzeniu pomiędzy nimi ograniczenia *anti-bump*. Otrzymaną strukturę sprawdzono przy użyciu programu Platon¹⁹⁵ i nie znaleziono wyższej symetrii. Tak otrzymany model startowy został udokładniony przez dr. Armanda Budzianowskiego metodą Rietvela przy wprowadzeniu parametrów trzech faz krystalicznych: NaLi(AB)_2 , WC (węgiel wolframu) oraz fazy trójskośnej $P1$ (Tabela 12, Rysunek 80). Wprowadzono ograniczenia *anti-bump* pomiędzy dwiema niezależnymi grupami amidoboranowymi oraz usztywnienie geometrii tych grup. Zastosowano następujące limity odległości: B–N (1,51–1,61 Å), N–H (1,00–1,10 Å) oraz B–H (1,22–1,32 Å). Wartości kątów H–N–H, H–B–H, B–N–H oraz N–B–H mogły się zmieniać w zakresie 108–111°, podczas gdy kąty torsyjne były uwolnione. Narzucono następujące wartości *anti-bump*: Li–B (2,6 Å), Li–Li (2,7 Å), Li–H (1,9 Å), Li–N (2,9 Å), Na–H (2,6 Å), Na–B (3,0 Å), N–N (2,9 Å), N–B (1,34 Å) oraz H2...H7 (2,2 Å).

Tabela 12. Położenie atomów w komórce elementarnej NaLi(AB)_2 o parametrach: $a = 5,0197(4)$ Å; $b = 7,1203(7)$ Å; $c = 8,9198(9)$ Å; $\alpha = 103,003(6)^\circ$; $\beta = 102,200(5)^\circ$; $\gamma = 103,575(5)^\circ$.

atom	x	y	z
Na1	0,67700	0,76860	0,97640
Li1	0,09100	0,45000	0,63700
N1	0,99900	0,27200	0,37800
N2	0,70700	0,25300	0,65500
B1	0,85000	0,20100	0,2000
B2	0,51600	0,35300	0,74800
H1	1,11206	0,18064	0,40695
H2	1,14093	0,40699	0,40159
H3	0,86756	0,34294	0,14392
H4	0,96628	0,09478	0,12701
H5	0,60860	0,09283	0,17786
H6	0,65361	0,10655	0,64775
H7	0,65754	0,26355	0,54319
H8	0,29311	0,22832	0,73503
H9	0,64240	0,41235	0,89022
H10	0,48747	0,50291	0,70982



Rysunek 81. Komórka elementarna amidoboranu litowo-sodowego (z lewej) i struktura kryształu z widocznymi warstwami jonów sodowych (z prawej). Atomy pierwiastków zaznaczone kolorami: czerwonym (lit), żółtym (sód), zielonym (bor), niebieskim (azot) i białym (wodór).

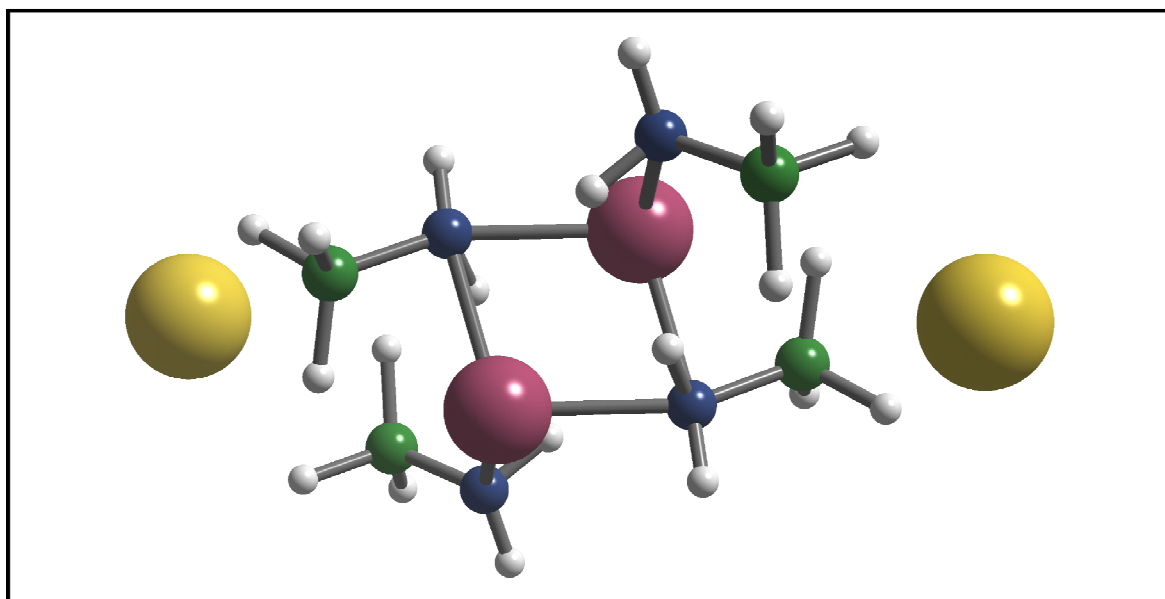
Dr Filinchuk rozwiązał strukturę krystaliczną amidoboranu litowo-sodowego (Tabela 12, Rysunek 81). Okazało się, że NaLi(AB)_2 mimo ogromnego podobieństwa chemicznego do LiAB i NaAB , ma od nich zupełnie inną budowę krystaliczną (Tabela 13). NaLi(AB)_2 krystalizuje w układzie jednoskośnym, o niższej symetrii od rombowych LiAB oraz NaAB . Struktura krystaliczna dwumetalicznego NaLi(AB)_2 nie jest prostym złożeniem struktur LiAB i NaAB .

W kryształach NaLi(AB)_2 grupy amidoborane silnie oddziałują z kationami litowymi bezpośrednio poprzez atomy azotu. Tworzą się izolowane aniony grupujące cztery grupy amidoborane i dwa kationy litowe (Rysunek 82). Każdy atom litu jest koordynowany trzema atomami azotu i jednym atomem wodoru z grupy NH_2 . Z kolei kationy sodowe są otoczone wyłącznie grupami BH_3 , a sód jest koordynowany ośmioma atomami wodoru. W kryształach można wyróżnić warstwy sodowe oddzielone warstwami o stechiometrii $\text{Li(NH}_2\text{BH}_3)_2^-$, dlatego wzór amidoboranu litowo-sodowego można zapisać w postaci $\text{Na[Li(NH}_2\text{BH}_3)_2]$ (Rysunki 81 oraz 82).

Długości wiązań B–N, N–H oraz B–H w kryształach NaLi(AB)_2 są porównywalne z długościami odpowiednich wiązań w LiAB i NaAB (Tabela 13)^{125,143}. W kryształach NaLi(AB)_2 odległość $\delta^+\text{H}\cdots\text{H}^{\delta-}$ w obrębie jednego anionu amidoborane ($\delta^+\text{H}\cdots\text{H}^{\delta-}$ wewnątrzcząsteczkowa) jest mniejsza niż odległość $\delta^+\text{H}\cdots\text{H}^{\delta-}$ pomiędzy atomami wodoru z różnych anionów ($\delta^+\text{H}\cdots\text{H}^{\delta-}$ międzycząsteczkowa). W przypadku innych amidoboranów metali alkalicznych podawano tylko najkrótszą odległość $\delta^+\text{H}\cdots\text{H}^{\delta-}$ w obrębie jednego anionu amidoborane. Te odległości są porównywalne z odległością $\delta^+\text{H}\cdots\text{H}^{\delta-}$ zaobserwowaną dla amidoboranu litowo-sodowego.

Tabela 13. Porównanie parametrów komórki elementarnej amidoboranu litowo-sodowego¹⁵² z parametrami podobnych związków: amidoboranu sodu¹²⁵, amidoboranu litu¹⁴³ oraz borazanu⁹⁵.

	NaLi(AB) ₂	NaAB	<i>alfa</i> -LiAB	borazan (HT)
grupa przestrzenna	<i>P1</i> (nr 2)	<i>Pbca</i> (nr 61)	<i>Pbca</i> (nr 61)	<i>I4mm</i> (nr 107)
układ	jednoskośny	rombowy	rombowy	tetragonalny
temperatura	298 K	298 K	298 K	298 K
a	5,0197(4) Å	7,46931(7) Å	7,1051(8) Å	5,2630(4) Å
b	7,1203(7) Å	14,65483(16) Å	13,930(1) Å	5,2630(4) Å
c	8,9198(9) Å	5,65280(8) Å	5,1477(7) Å	5,0504(8) Å
α	103,003(6)°	90°	90°	90°
β	102,200(5)°	90°	90°	90°
γ	103,575(5)°	90°	90°	90°
V	289,98(6) Å ³	618,764(20) Å ³	509,488(6) Å ³	138,89(1) Å ³
Z	2	8	8	2
B–N	1,58(4) Å	1,56 Å	1,56(5) Å	1,597(3) Å
N–Na	–	2,35 Å	–	–
N–Li	2,16(6) Å	–	2,03(4) Å	–
N–H	1,00(2) Å	<i>brak danych</i>	1,02(2) Å	0,85(3) Å
B–H	1,22(3) Å	<i>brak danych</i>	1,25(5) Å	1,11(4) Å
δ ⁺ H...H ^{δ-} wewn.	2,34 Å	2,717 Å	2,249 Å	1,91(5) Å
δ ⁺ H...H ^{δ-} międz.	2,76 Å	<i>brak danych</i>	<i>brak danych</i>	<i>brak danych</i>



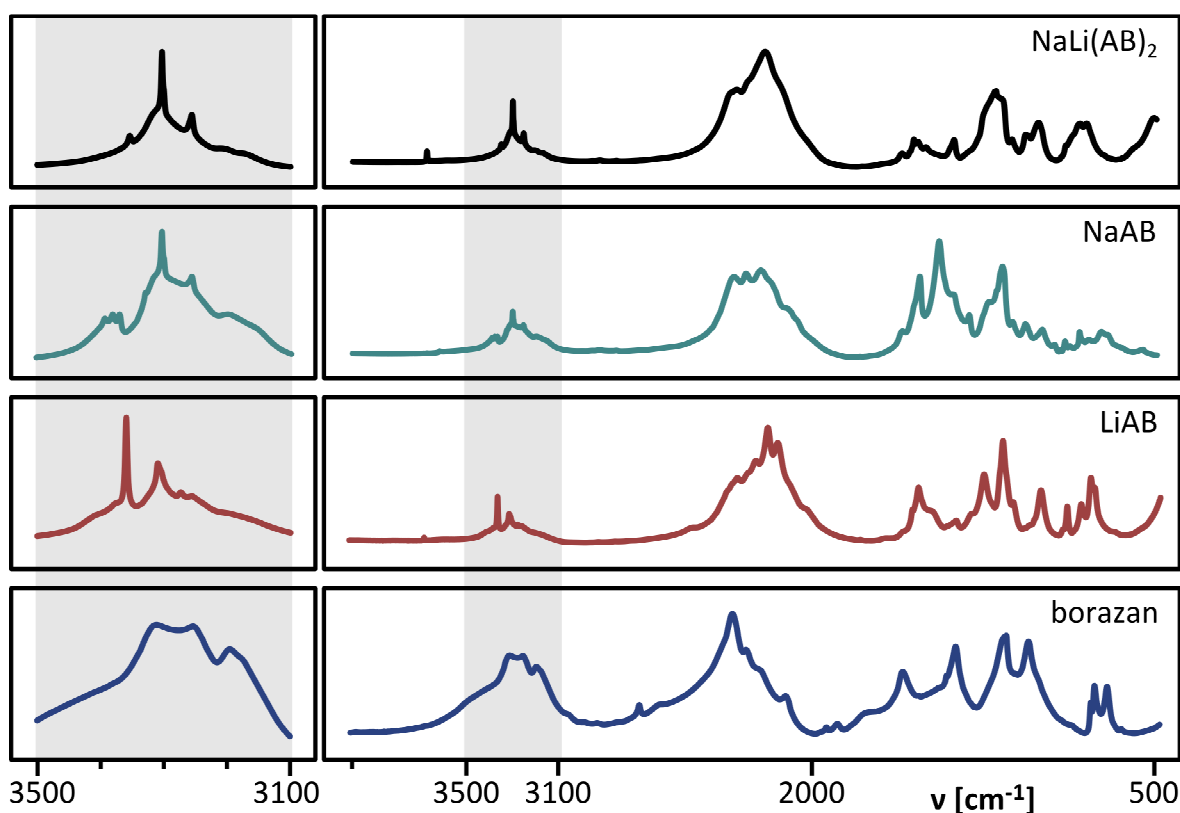
Rysunek 82. Fragment struktury amidoboranu litowo-sodowego z widocznym ugrupowaniem o stechiometrii [Li(NH₂BH₃)₂]⁻₂ oraz kationami sodu¹⁵². Atomy różnych pierwiastków zaznaczone kolorami: czerwony (lit), żółty (sód), zielony (bor), niebieski (azot), biały (wodór).

3.3.4. Charakterystyka spektroskopowa

Zarejestrowanie widma IR amidoboranu litowo-sodowego było jednym z pierwszych działań po przeprowadzeniu jego syntezy. Byłem ciekaw, czy widmo IR nowego związku będzie prostym złożeniem widm LiAB oraz NaAB. Widmo IR NaLi(AB)_2 jest podobne do widm LiAB i NaAB, ponieważ ma wyraźnie zarysowane pasma rozciągające NH i BH charakterystyczne dla związków z grupy amidoboranów (Rysunek 83). Jednak są między nimi wyraźne różnice.

W zakresie drgań rozciągających NH widmo IR amidoboranu litowo-sodowego przypomina widma LiAB oraz NaAB. Wszystkie jego główne pasma NH (3354 cm^{-1} , 3303 cm^{-1} , 3256 cm^{-1}) występują również w widmach NaAB (3303 cm^{-1} , 3256 cm^{-1}) oraz LiAB (3354 cm^{-1}). Może to świadczyć o podobnej strukturze i oddziaływaniach grupy NH_2 we wszystkich tych układach. W zakresie drgań rozciągających BH nie zaobserwowałem już tak dużych podobieństw. Pasma występują w podobnym zakresie, jednak żadne z nich dokładnie się nie nakłada.

Duże różnice zaobserwowałem w zakresie drgań zginających NH. W widmach NaAB i LiAB występują bardzo silne pasma NH około 1540 cm^{-1} , podczas gdy w widmie NaLi(AB)_2 pasmo to jest bardzo słabe – być może ze względu na symetrię grup amidoboranowych w kryształach amidoboranu litowo-sodowego.

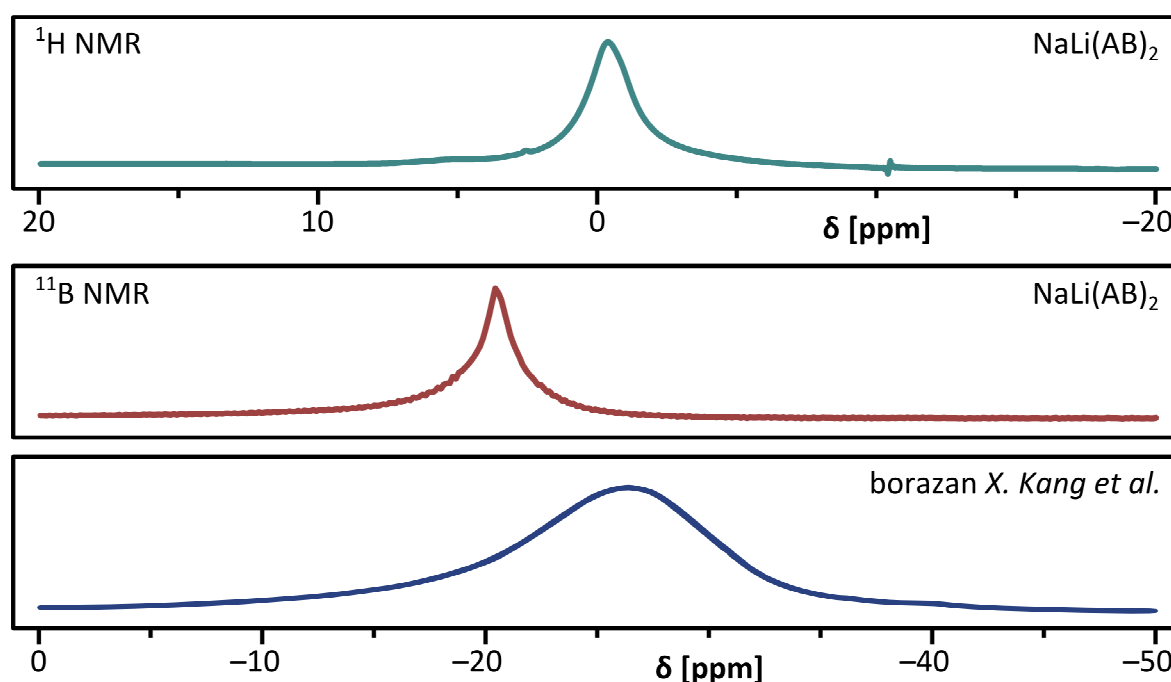


Rysunek 83. Porównanie widm absorpcyjnych IR amidoboranu litowo-sodowego oraz widm IR amidoboranu sodu, amidoboranu litu oraz borazanu. Z lewej strony na szarym polu powiększony zakres drgań rozciągających NH ($3100\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$).

W widmie absorpcyjnym IR amidoboranu litowo-sodowego nie zaobserwowałem drgań rozciągających NH przypisywanych obecności jonów $[\text{MNH}_3]^+$, obecnych w próbkach LiAB oraz NaAB. Oznacza to, że forma jonowa typu $[\text{MNH}_3]^+[\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3]^-$ nie powstaje podczas syntezy $\text{NaLi}(\text{AB})_2$ w takim stopniu, jak w przypadku NaAB i LiAB.

Prof. Wiktor Koźmiński przeprowadził pomiary ^1H NMR i ^{11}B NMR dla amidoboranu litowo-sodowego w ciele stałym (Rysunek 84). W borowym widmie rezonansowym zaobserwowałem szeroki sygnał przy przesunięciu chemicznym $-20,7$ ppm, czyli w zakresie charakterystycznym dla grup BH_3 . W widmie protonowym zaobserwowałem dwa sygnały: jeden silny – przy przesunięciu chemicznym $-0,2$ ppm, drugi – słabszy przy przesunięciu $+2,1$ ppm. Sygnały w tym zakresie są często spotykane w widmach związków amidoboranowych.

Widma rezonansowe $\text{NaLi}(\text{AB})_2$ dodatkowo potwierdziły podobieństwo tego związku do NaAB i LiAB. W widmach ^{11}B NMR wszystkich amidoboranów metali alkalicznych występują sygnały o bardzo podobnym zakresie przesunięć chemicznych (około $-20,5$ ppm), znacząco różnym od przesunięcia chemicznego charakterystycznego dla borazanu ($-26,5$ ppm)¹³⁴.



Rysunek 84. Widma rezonansowe ^{11}B NMR oraz ^1H NMR amidoboranu litowo-sodowego zmierzone w ciele stałym w temperaturze pokojowej. Dla porównania – widmo ^{11}B NMR borazanu¹³⁴.

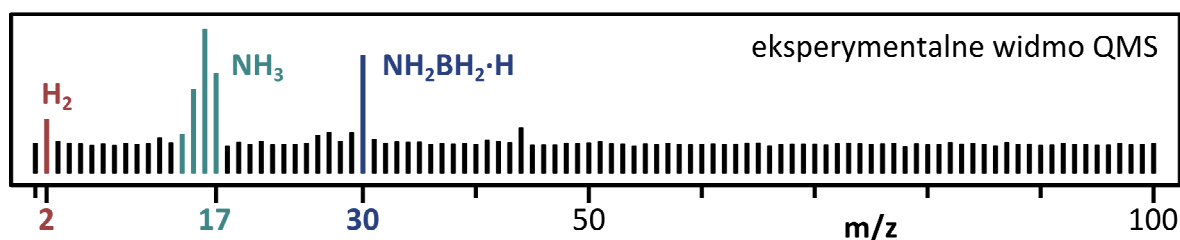
3.3.5. Rozkład termiczny

Byłem ciekaw, jakie właściwości termiczne będzie wykazywał amidoboran litowo-sodowy. Ewentualne zbieżności ze zjawiskami obserwowanymi dla NaAB i LiAB świadczyłyby o podobnym mechanizmie rozkładu tych związków.

3.3.5.1. TGA/DSC/MS – wydzielanie wodoru i amoniaku jako dwa niezależne procesy

Rozkład termiczny amidoboranu litowo-sodowego jest procesem złożonym, w którym wydzielają się mieszanina wodoru i amoniaku. Pod tym względem widać pełną analogię do właściwości LiAB oraz NaAB.

Skład mieszaniny gazów wydzielanych przez NaLi(AB)_2 podczas eksperymentów TGA/DSC określiłem za pomocą sprzężonych pomiarów QMS. Zarejestrowałem szereg widm masowych gazu wydzielanego przez NaLi(AB)_2 w wyniku rozkładu termicznego (Rysunek 85). W widmach MS zidentyfikowałem sygnały pochodzące od wodoru ($m/z = 2$), amoniaku ($m/z = 14, 15, 16, 17$) oraz protonowanego, lotnego analogu etylenu: $\text{NH}_2\text{BH}_2\cdot\text{H}^+$ ($m/z = 30$). Podobnie jak w widmach MS dla innych amidoboranów stosunek intensywności sygnału 2 do sygnału 17 w widmie MS nie oddaje rzeczywistego stosunku molowego H_2 i NH_3 w mieszaninie wydzielanych gazów.



Rysunek 85. Wyniki analizy masowej składu gazu wydzielanego przez amidoboran litowo-sodowy podczas rozkładu termicznego. Widmo masowe zarejestrowano w 100°C.

W pomiarach składu pierwiastkowego próbek NaLi(AB)_2 ogrzanych do 120°C i 250°C zawartość azotu była niższa od zawartości teoretycznej. Jest to kolejny dowód świadczący o wydzielaniu amoniaku podczas rozkładu termicznego amidoboranu litowo-sodowego (Tabela 14).

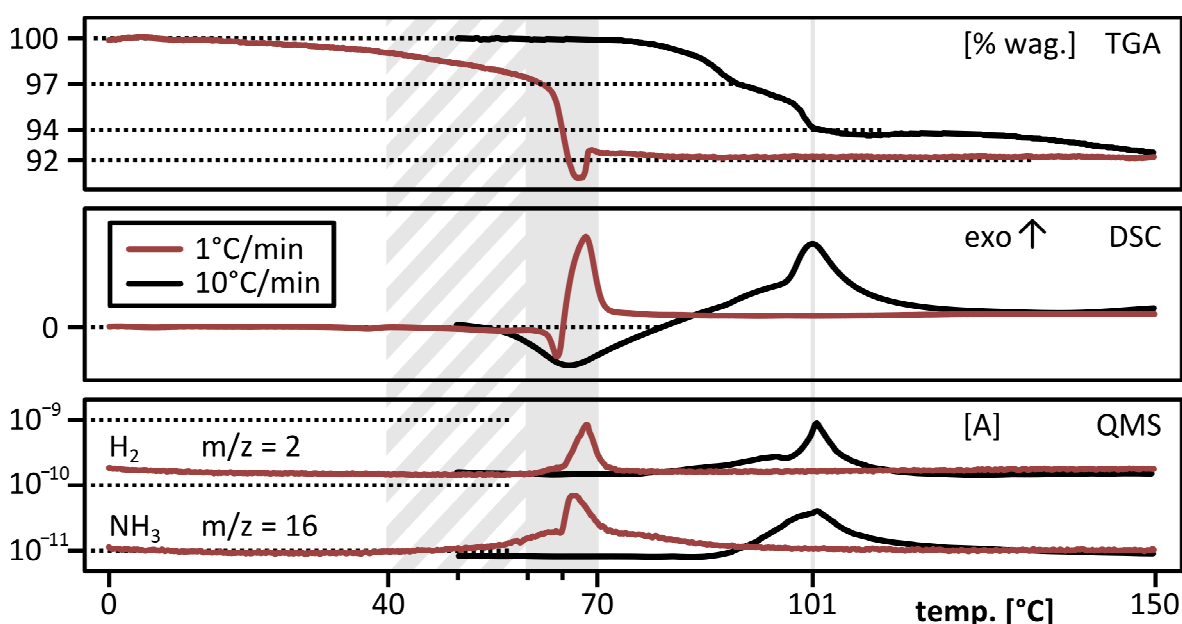
Zaobserwowałem znaczną zawartość wodoru w próbkach NaLi(AB)_2 rozłożonych w temperaturze 250°C. Przy założeniu, że ogrzanie próbki do 250°C skutkuje wydzieleniem dwóch cząsteczek H_2 na każdą grupę amidoboranową, zawartość wodoru w próbce powinna wynieść 2,4%, a nie 4%. Trzeba jednak wziąć pod uwagę efekty wywołane wydzielaniem amoniaku. Jeśli się założy, że reakcji ubocznej wydzielania NH_3 ulega 1/5 próbki, to procentowa zawartość wodoru w produkcie końcowym wyniesie 3,6%, a zawartość azotu 28,8%. Zmierzone eksperymentalnie zawartości H i N (4% i 28,6%) nie odbiegają znacznie od wartości teoretycznej. Oznacza to, że do 250°C NaLi(AB)_2 wydzielają dwie cząsteczki H_2 na grupę amidoboranową – tak jak NaAB i LiAB.

Tabela 14. Wyniki pomiaru składu pierwiastkowego świeżo otrzymanego amidoboranu litowo-sodowego oraz próbek ogrzanych do 110°C oraz 250°C¹⁵². Dla porównania przedstawiłem wartości obliczone teoretycznie przy założeniu wydzielania czystego wodoru.

	NaLi(AB) ₂ 25°C		NaLi(AB) ₂ 110°C		NaLi(AB) ₂ 250°C	
	teoria	eksperyment	teoria	eksperyment	teoria	eksperyment
H	11,1%	10,9%	7,0%	6,4%	2,4%	4,0%
N	31,1%	27,9%	32,6%	26,0%	34,15%	28,6%
C	0%	0,13%	0%	0,7%	0%	1,3%

Przeprowadziłem eksperymenty termograwimetryczne przy dwóch różnych prędkościach ogrzewania (1°C/min oraz 10°C/min), aby sprawdzić, czy można rozseparować procesy wydzielania wodoru i amoniaku (Rysunek 86, Tabela 15). Zaobserwowałem charakterystyczne przesunięcie procesów chemicznych o ponad 40°C w stronę niższych temperatur przy zmniejszaniu szybkości ogrzewania. Ich maksima pozostały nierozdzielone, jednak byłem w stanie zaobserwować wcześniejsze rozpoczęcie procesu wydzielania amoniaku.

W pomiarach z prędkością ogrzewania 10°C/min na krzywej DSC zaobserwowałem szeroki sygnał endotermiczny w zakresie temperatur 50–80°C (18,0 kJ/mol, 200 J/g) bezpośrednio poprzedzający rozkład NaLi(AB)₂. W temperaturze około 80°C zaczyna się rozkład NaLi(AB)₂, który początkowo będzie powoli. Zaobserwowałem dwustopniowość tego procesu, jednak w obu jego stadiach skład desorbowanego gazu był taki sam.



Rysunek 86. Rozkład termiczny amidoboranu litowo-sodowego w temperaturze do 150°C. Porównanie eksperymentów termogravimetrycznych prowadzonych z prędkością 10°C/min (czarna linia) i 1°C/min (czerwona linia): TGA, DSC oraz profile wydzielanego wodoru i amoniaku. Zakres wydzielania H₂ zaznaczono polem szarym, wydzielanie NH₃ – polem kreskowym.

Maksimum wydzielonego ciepła przypada na temperaturę 101°C. Rozkładowi towarzyszy spadek masy o 6–7%. Jeszcze przed temperaturą rozkładu próbka NaLi(AB)₂ ulega stopieniu, co przyspiesza jej rozkład. Nie ma jednak pewności, czy cały zaobserwowany efekt endotermiczny pochodzi od procesu topnienia próbki.

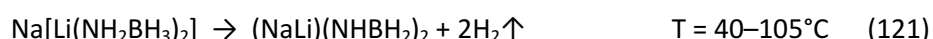
Podczas całego procesu rozkładu z prędkością 10°C/min wydziela się bardzo dużo ciepła, około –55,2 kJ/mol NaLi(AB)₂ (–630 J/g). Obserwowałem równoległe wydzielanie wodoru i amoniaku. Nie byłem w stanie oszacować efektów cieplnych każdego z tych procesów z osobna.

Tabela 15. Porównanie efektów cieplnych rozkładu amidoboranu litowo-sodowego prowadzonego z różną prędkością ogrzewania: 1°C/min oraz 10°C/min.

	1°C/min		10°C/min	
procesy endotermiczne	60–65°C	+3,6 kJ/mol	55–75°C	+18 kJ/mol
rozkład termiczny	40–70°C	–36 kJ/mol	75–105°C	–55,2 kJ/mol
wydzielanie NH ₃	40–70°C	<i>brak danych</i>	80–105°C	<i>brak danych</i>
wydzielanie H ₂	55–70°C	<i>brak danych</i>	75–105°C	<i>brak danych</i>

Eksperyment prowadzony przy prędkości ogrzewania 1°C/min dał wyniki, których się spodziewałem, znając właściwości NaAB i LiAB (Rysunek 86). Wydzielanie amoniaku rozpoczyna się w temperaturze o około 20°C niższej niż wydzielanie wodoru. Procesy te pozostały jednak nierozdzielone, a ich maksima występują w temperaturze około 67°C. Rozkład amidoboranu litowo-sodowego biegnie w zakresie temperatur około 40–70°C i towarzyszy mu spadek masy układu o 7–8% oraz znaczny egzotermiczny efekt cieplny (60–70°C; –36 kJ/mol, –400 J/g). Rozkład jest poprzedzony procesem endotermicznym (60–65°C; +3,6 kJ/mol, +40 J/g), którym nie jest topnienie. Wydaje się, że wydzielanie amoniaku jest powiązane z procesem endotermicznym podobnie jak w przypadku NaAB i LiAB. Być może pierwszy endotermiczny etap to przegrupowanie międzycząsteczkowe prowadzące do któregoś ze związków Evansa, który następnie rozkłada się z wydzielaniem amoniaku w procesie egzotermicznym.

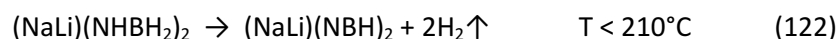
Głównym produktem rozkładu amidoboranu litowo-sodowego jest gazowy wodór. Reakcję rozkładu można zapisać równaniem:



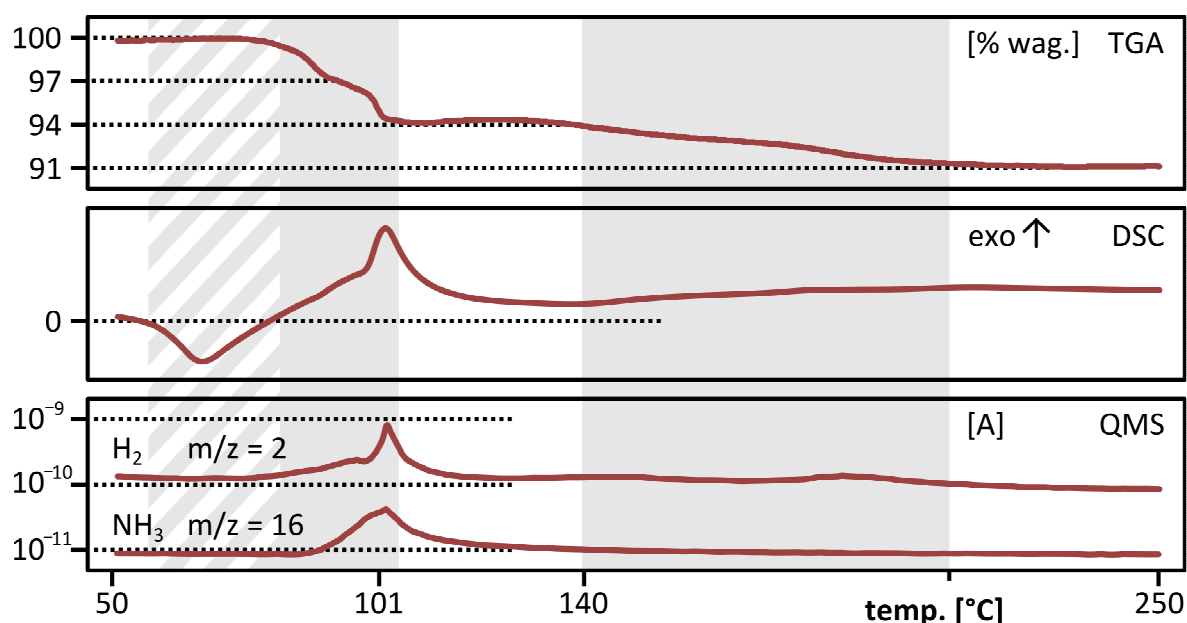
Produktem reakcji biegnącej równoległe jest amoniak. Na podstawie pomiarów składu pierwiastkowego oszacowałem, że reakcji ubocznej ulega około 20% próbki.

Niemożliwe jest wstępne zdesorbowanie amoniaku i otrzymanie materiału wydzielającego czysty wodór, ponieważ zakresy temperatur wydzielania amoniaku i wodoru zachodzą na siebie i nie ma możliwości rozseparowania tych procesów.

Zbadałem również rozkład amidoboranu litowo-sodowego w wyższych temperaturach (Rysunek 87). W temperaturze około 140°C rozpoczyna się kolejny etap rozkładu $\text{NaLi}(\text{AB})_2$. Wydziela się wówczas wodór pozbawiony zanieczyszczeń. W zakresie temperatur 140–210°C desorpcji ulega około 3% wodoru, co odpowiada wydzieleniu jednej cząsteczki wodoru na każdą grupę amidoboranową. Ten etap rozkładu można opisać równaniem:



Produktem rozkładu jest białe ciało stałe, które można łatwo utrzyć na lekki proszek. Produkt gwałtownie reaguje z wodą. Często w kontakcie z wodą dochodzi do jego samozapłonu.



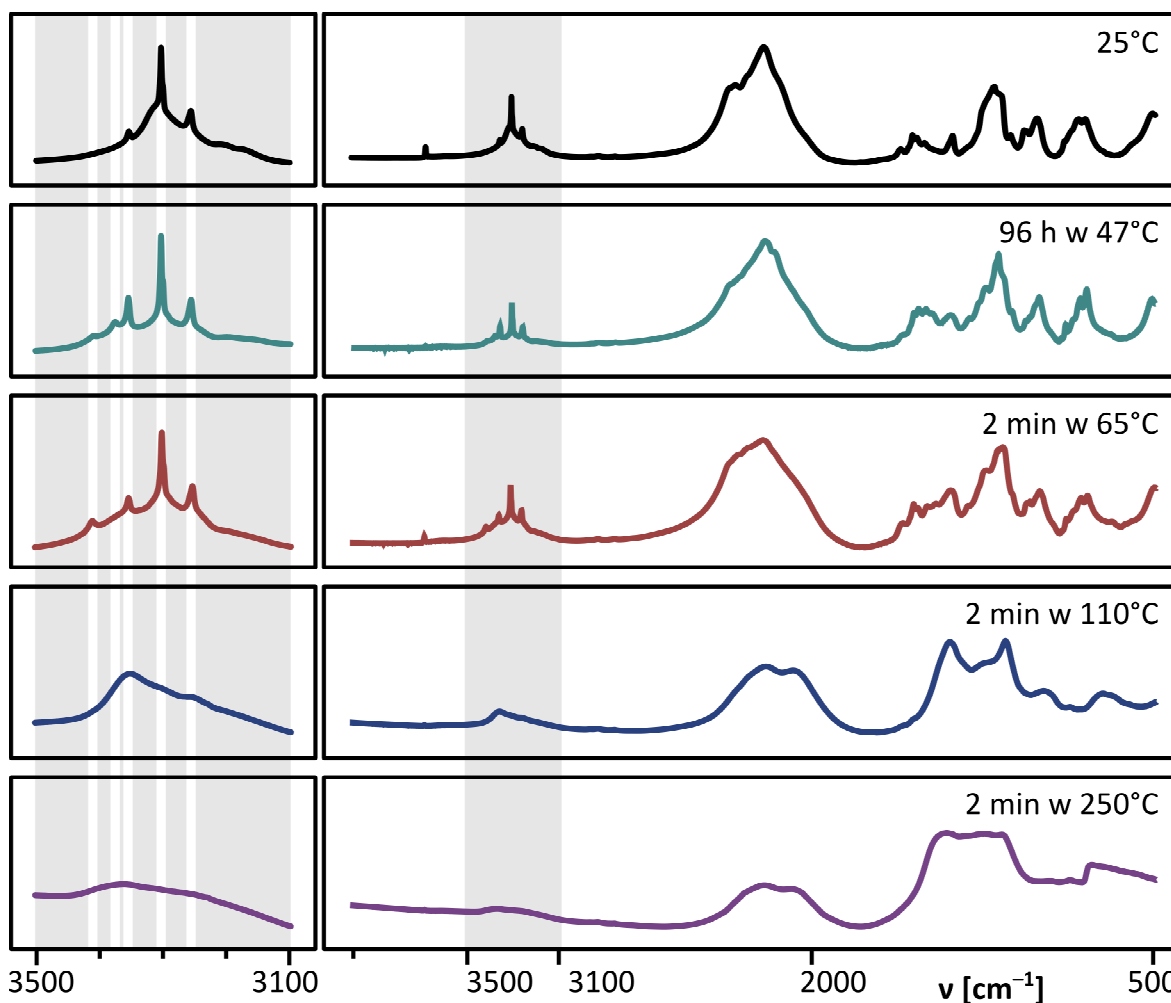
Rysunek 87. Rozkład termiczny amidoboranu litowo-sodowego w temperaturze do 250°C przy szybkości ogrzewania 10°C/min: sygnał termograwimetryczny (TGA) i kalorymetryczny (DSC). Poniżej profile masowe wydzielanego wodoru i amoniaku. Zakres temperatur, przy którym obserwuje się ubytek masy, zaznaczono szarym polem, proces endotermiczny – polem kreskowanym.

3.3.5.2. Zmiany w widmach absorpcyjnych w podczerwieni

Zbadałem zmiany w widmach absorpcyjnych IR amidoboranu litowo-sodowego zachodzące pod wpływem ogrzewania do wysokich temperatur (Rysunek 88). Na podstawie przeprowadzonych wcześniej pomiarów termogravimetrycznych NaLi(AB)_2 wybrałem kilka zakresów temperatur, w których zachodzą interesujące mnie procesy chemiczne:

- 50°C – początek endotermicznego procesu, który nie jest topnieniem próbki,
- 65°C – zaawansowany postęp procesu wydzielania amoniaku,
- 110°C – koniec pierwszego etapu rozkładu NaLi(AB)_2 ,
- 250°C – koniec drugiego etapu rozkładu NaLi(AB)_2 .

Wybrane przeze mnie zakresy temperaturowe dla NaLi(AB)_2 w dużej mierze pokrywają się z temperaturami charakterystycznymi dla LiAB oraz NaAB . Daje to możliwość porównania właściwości amidoboranów metali alkalicznych.



Rysunek 88. Porównanie absorpcyjnych widm IR amidoboranu litowo-sodowego ogrzanego do wybranych temperatur: 47°C (zielony), 65°C (czerwony), 110°C (niebieski), 250°C (fioletowy). Dla porównania – widmo świeżo otrzymanego NaLi(AB)_2 w temperaturze 25°C (czarny). Z lewej strony powiększono zakres drgań NH, białymi liniami zaznaczono pasma amidoboranu litowo-sodowego.

Widmo IR amidoboranu litowo-sodowego, który był ogrzewany przez kilkadziesiąt godzin w temperaturze 47°C, nieznacznie różni się od widma nieogrzewanej próbki NaLi(AB)_2 . Zmiany, choć niewielkie, wnoszą nieco informacji o procesie zachodzącym podczas ogrzewania próbki. W zakresie drgań rozciągających NH pojawiają się dwa charakterystyczne pasma przy stosunkowo dużych liczbach falowych (3376 cm^{-1} oraz 3410 cm^{-1}). Obecność tych pasm świadczy o zachodzącym procesie przegrupowania międzycząsteczkowego, który prowadzi do powstania formy jonowej zawierającej słabo związane cząsteczki amoniaku w postaci jonów metaloamonowych $[\text{MNH}_3]^+$. Zmianie ulega również zakres drgań BH, gdzie powoli zanika pasmo 2360 cm^{-1} , co może świadczyć o wzroście siły oddziaływania grup BH_3 z kationami metalu. Jednocześnie wyostrzeniu ulega najsilniejsze pasmo zginające BH (1198 cm^{-1}).

Identyczne zmiany w widmie absorpcyjnym IR amidoboranu litowo-sodowego spowodowało krótkie ogrzewanie w temperaturze 65°C. Podobnie jak w widmie próbki w 47°C pojawiło się tu nowe pasmo rozciągające NH (3410 cm^{-1}) oraz zanikło pasmo rozciągające BH (2355 cm^{-1}). Świadczy to o zajściu tego samego procesu w obu badanych próbkach.

Z pomiarów TGA/DSC wiadomo, że w temperaturze około 50°C rozpoczyna się w próbkach NaLi(AB)_2 proces endotermiczny, który bezpośrednio poprzedza wydzielanie amoniaku. Okazało się, że ogrzewając próbki w temperaturach 47°C oraz 65°C, można zaobserwować proces zmiany struktury NaLi(AB)_2 , w wyniku których wydzielają się amoniak.

Ciekawe są również zmiany w widmie IR spowodowane rozkładem amidoboranu litowo-sodowego w temperaturze 110°C, czyli po zakończeniu pierwszego etapu rozkładu. W zakresie drgań rozciągających NH zanikają pasma molekularne i powstaje jedno szerokie pasmo o małej intensywności. W zakresie drgań rozciągających BH pozostały dwa szerokie pasma. Najsilniejsze sygnały to pasmo rozciągające BN (1401 cm^{-1}) oraz pasmo zginające BH (1165 cm^{-1}). Świadczy to o postępującej polimeryzacji próbki oraz jej odwodornieniu. Obecność drgań zginających BH świadczy o obecności dwóch atomów wodoru przy atomach boru w produkcie rozkładu NaLi(AB)_2 .

Ogrzanie próbki NaLi(AB)_2 do 250°C skutkuje wydzieleniem drugiej cząsteczki wodoru i zakończeniem procesu rozkładu. Spadek intensywności pasm w obszarze drgań rozciągających NH jest ogromny, pasmo praktycznie ulega wypłaszczeniu. Z kolei w zakresie drgań rozciągających BH podwójne, szerokie pasmo zachowało jeszcze niewielką intensywność. W porównaniu z widmem próbki w temperaturze 110°C obniżyła się intensywność pasma zginającego BH (1162 cm^{-1}), co świadczy o obecności tylko jednego atomu wodoru przy atomach boru. Silny sygnał daje natomiast wiązanie B–N tworzącego się azotku boru.

3.3.5.3. Amorfizacja próbki

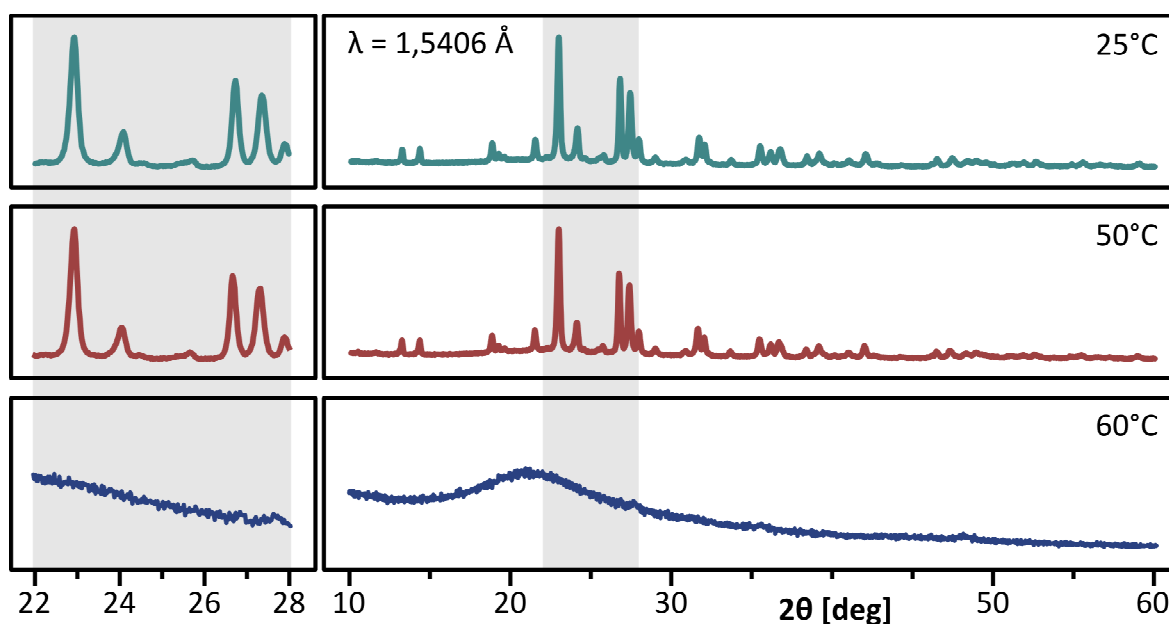
Przeprowadziłem badania rentgenowskie próbek NaLi(AB)_2 poddanych działaniu wysokiej temperatury. Chciałem sprawdzić, czy procesy, które zaobserwowałem metodą FTIR, powodują zauważalne zmiany w strukturze krystalicznej NaLi(AB)_2 . Byłem ciekaw, czy w dyfraktogramach próbek amidoboranu litowo-sodowego odnajdę refleksy pochodzące od związków opisanych przez Evansa ($[\text{LiNH}_3]^+[\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3]^-$ oraz $\text{Na}^+[\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3]^-$)¹⁶⁹. Wytypowałem trzy temperatury, w których przeprowadziłem pomiary:

- 50–65°C – przebieg procesu endotermicznego,
- 110°C – koniec pierwszego etapu rozkładu NaLi(AB)_2 ,
- 250°C – koniec drugiego etapu rozkładu NaLi(AB)_2 .

Pomiary referencyjne prowadziłem na próbkach NaLi(AB)_2 w temperaturze 25°C. Zauważyłem, że zawierają one różną ilość trygonalnej fazy Evansa¹⁶⁹ (patrz Rozdział 3.3.2., Rysunek 77)

W temperaturze 50°C nie zaobserwowałem żadnych zmian w dyfraktogramie NaLi(AB)_2 względem próbki nieogrzewanej (Rysunek 89). Zwróciłem uwagę głównie na zakres kątów 22–28°, gdzie spodziewałem się zaobserwować refleksy pochodzące od fazy trygonalnej lub fazy tetragonalnej Evansa¹⁶⁹.

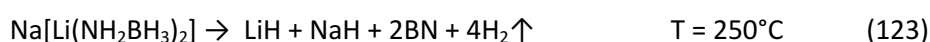
Po ogrzaniu próbki do 60°C następuje pełna amorfizacja NaLi(AB)_2 . W dyfraktogramie nie zaobserwowałem żadnych refleksów, nawet tych pochodzących od wodorków litu i sodu. Oznacza to, że zmiany struktury NaLi(AB)_2 spowodowane ogrzewaniem (których efekty obserwowałem w widmach FTIR) powodują również amorfizację próbki.



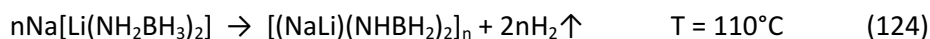
Rysunek 89. Porównanie dyfraktogramów świeżo otrzymanego amidoboranu litowo-sodowego oraz próbek ogrzanych do 50°C i 60°C. Z lewej strony na szarym polu powiększono zakres kątów 22–28°.

Produkty rozkładu amidoboranu litowo-sodowego w temperaturze 90°C i 250°C są w przeważającym stopniu amorficzne. Po ogrzaniu NaLi(AB)_2 do 250°C w dyfraktogramie pojawiają się słabe refleksy pochodzące od wodorków metali. Sygnały pochodzące od NaH są znacznie silniejsze od sygnałów LiH, co nie oznacza, że zawartość LiH w próbce jest niższa od zawartości NaH. Przyczyną jest mniejsza czułość metody XRD na wykrywanie związków lekkich pierwiastków. W dyfraktogramach obecne są również nieliczne, bardzo słabe refleksy, których nie udało mi się przypisać do żadnej znanej fazy krystalicznej. Na podstawie tak słabych sygnałów nie byłem w stanie przeprowadzić pełnej analizy krystalograficznej (Rysunek 90).

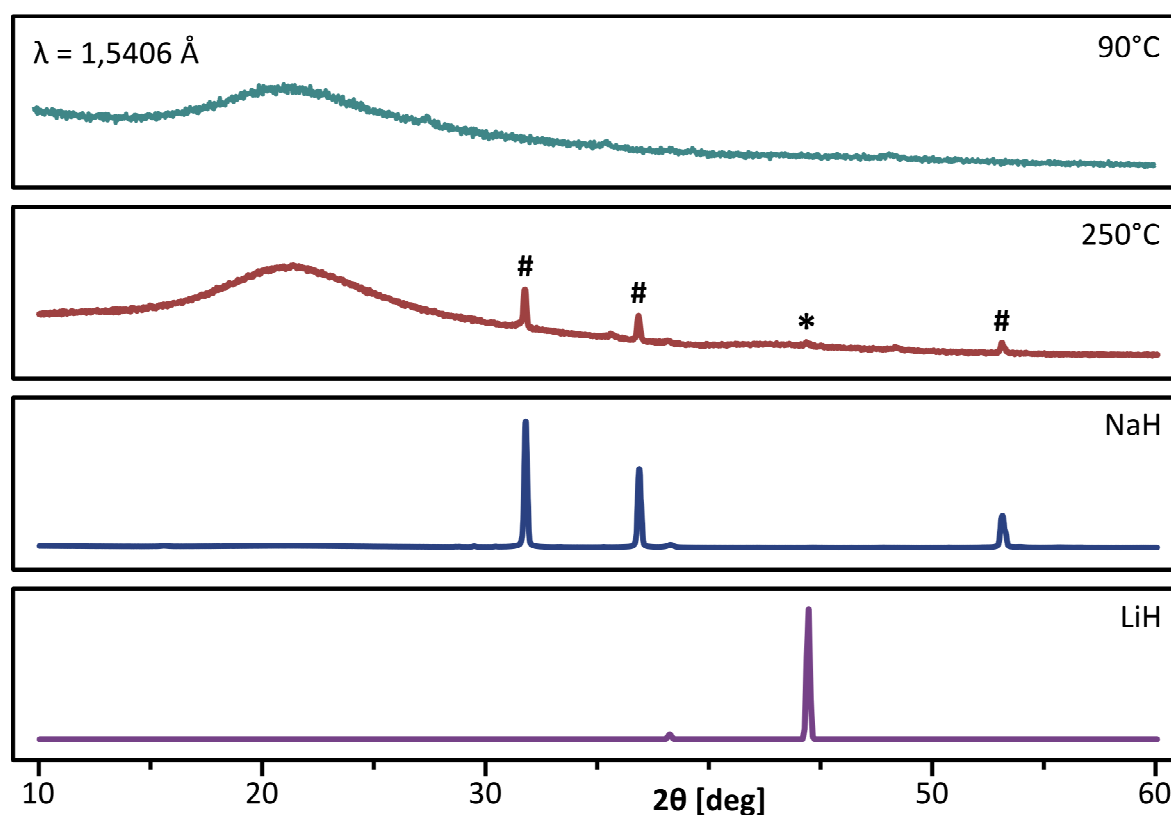
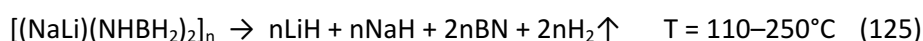
Wodorek sodu i litu tworzą się podczas rozkładu NaLi(AB)_2 zgodnie z mechanizmem zaproponowanym przez Shimodę^{130,139}. Powstają wodorki litu i sodu, amorficzny BN oraz wodór:



W pierwszym etapie rozkładu wydziela się jedna cząsteczka wodoru na każdą grupę amidoboranową i powstaje polimer. Nie tworzą się wówczas wodorki metali:



W drugim etapie produkt polimerowy wydziela kolejną porcję wodoru i powstają LiH oraz NaH:



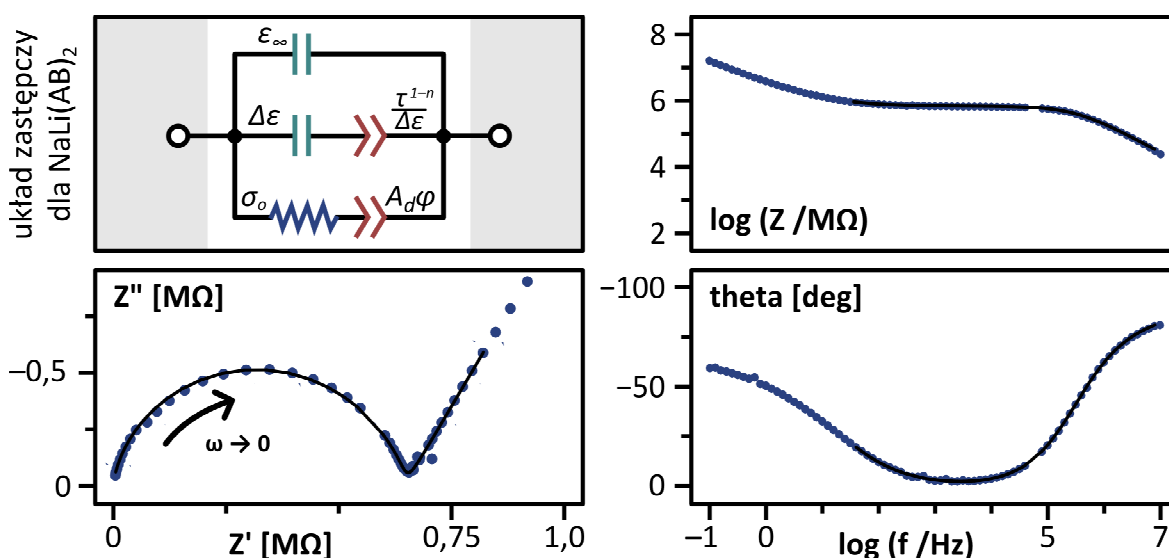
Rysunek 90. Porównanie dyfraktogramów amidoboranu litowo-sodowego ogrzanego do temperatur: 90°C i 250°C. Dla porównania – dyfraktogramy wodorku sodu oraz wodorku litu. Refleksy NaH zaznaczone krzyżykami (#), refleks LiH – gwiazdką (*).

3.3.5.4. Pomiary przewodnictwa elektrycznego

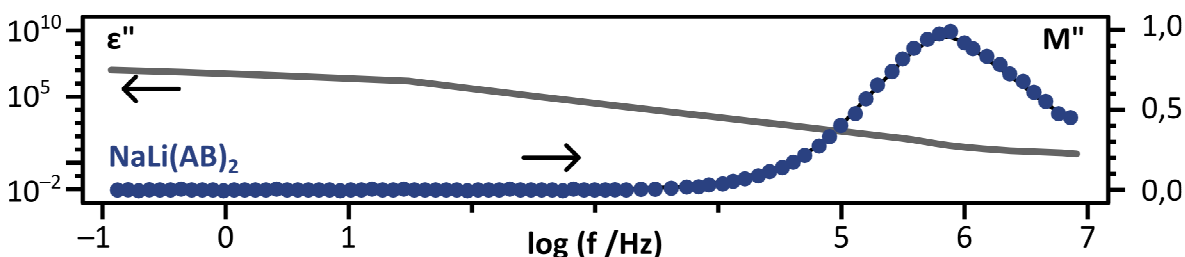
Przeprowadziłem pomiary przewodnictwa elektrycznego dla NaLi(AB)_2 , używając komory pomiarowej własnej konstrukcji (patrz rozdział 2.6.3.). Spodziewałem się zaobserwować przewodnictwo NaLi(AB)_2 porównywalne z przewodnictwem NaAB , ponieważ oba te związki ulegają przemianom prowadzącym do fazy trygonalnej Evansa, czyli $\text{Na}^+[\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3]^-$.

Zaobserwowałem charakterystyczny kształt widma impedancyjnego NaLi(AB)_2 na wykresie Nyquista (Rysunek 91) świadczący o jonowym charakterze przewodnictwa próbki. Potwierdza to również analiza modułu elektrycznego (Rysunek 92). Do opisu właściwości elektrycznych NaLi(AB)_2 zastosowałem taki sam układ zastępczy jak dla NaAB i LiAB (Rozdział 2.6.2. i Rozdział 3.1.4.4.).

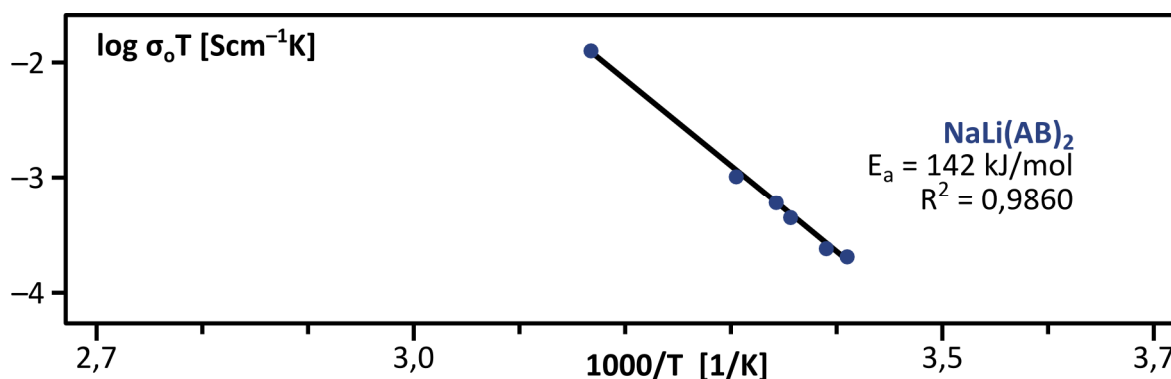
Parametry obwodu zastępczego zostały dopasowane do danych eksperymentalnych oznaczonych punktami na Rysunkach 91 i 92. Wynik dopasowania zaznaczyłem linią ciągłą.



Rysunek 91. Wykres Nyquista w przestrzeni zespolonej, wykres Bodego – modułu impedancji oraz wykres Bodego – kąta fazowego w funkcji logarytmu częstotliwości dla amidoboranu litowo-sodowego w temperaturze 23°C. Na wykresie Nyquista oznaczono kierunek spadku częstotliwości. W lewym górnym rogu przedstawiono układ zastępczy o parametrach: $\epsilon_\infty = 5,7 \pm 0,2$; $\Delta\epsilon = 15 \pm 3$; ($\epsilon_s = 21 \pm 3$); $\tau_n = (4,5 \pm 0,7) \times 10^{-6}$ s; $n = 0,56 \pm 0,03$; $\sigma_o = (1,555 \pm 0,005) \times 10^{-6}$ S/cm; $A_d = 9,0 \pm 0,7 \mu\text{Fcm}^{-2}$; $\varphi = 0,65 \pm 0,01$. Punkty reprezentują dane eksperymentalne, a linie – wynik dopasowania modelu zastępczego.



Rysunek 92. Wykres części urojonej modułu elektrycznego ($M^* = 1/\epsilon^*$), M'' (kropki) oraz części urojonej stałej dielektrycznej, ϵ'' (szara linia ciągła) w funkcji logarytmu częstotliwości dla amidoboranu litowo-sodowego.

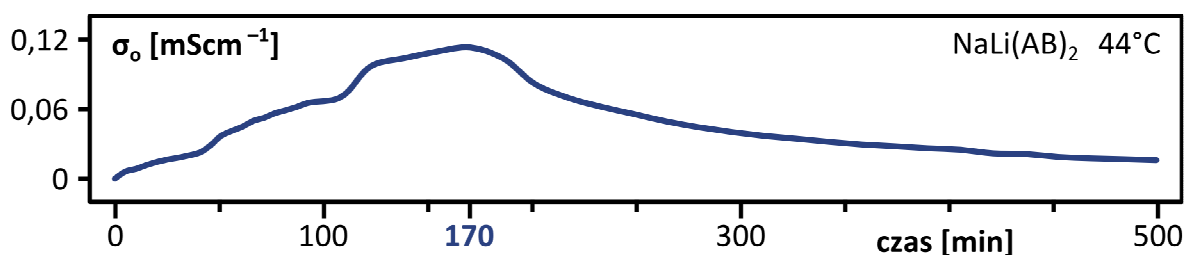


Rysunek 93. Wyznaczanie energii aktywacji przewodnictwa jonowego dla amidoboranu litowo-sodowego. Pomiary w zakresie temperatur ok. 15–45°C.

Z wykresu Nyquista wyznaczyłem przewodnictwo NaLi(AB)_2 ($4,43 \cdot 10^{-5} \text{ S/cm}$, 40°C), które jest porównywalne z przewodnictwem NaAB ($3,26 \cdot 10^{-5} \text{ S/cm}$, 39°C; patrz rozdział 3.1.4.4.) i znacznie wyższe niż przewodnictwo LiAB ($9,62 \cdot 10^{-8} \text{ S/cm}$, 40°C; patrz rozdział 3.2.4.4). Energia aktywacji przewodnictwa jonowego dla NaLi(AB)_2 wynosi 142 kJ/mol (Rysunek 93). Ta wartość jest porównywalna z wartościami wyznaczonymi dla pozostałych badanych przeze mnie układów amidoboranowych. Świadczy to o podobnym mechanizmie przewodnictwa we wszystkich tych związkach. Najprawdopodobniej również w przypadku NaLi(AB)_2 za przewodnictwo jonowe odpowiadają jony typu $[\text{MNH}_3]^+$ powstające wraz z przegrupowaniem do faz Evansa.

Wyznaczając energię aktywacji przewodnictwa jonowego LiAB , prowadziłem pomiary w coraz wyższych temperaturach i zaobserwowałem dryft sygnału po pełnej stabilizacji temperatury układu pomiarowego podobnie jak dla NaAB i LiAB .

Przeprowadziłem pomiar izotermiczny przewodnictwa amidoboranu litu w 44°C, żeby sprawdzić, czy NaLi(AB)_2 zachowuje się podobnie jak NaAB i LiAB . Zaobserwowałem początkowy wzrost przewodnictwa, a następnie jego spadek (Rysunek 94). Po zakończeniu eksperymentu zmierzyłem widmo IR badanej próbki – kształt pasm rozciągających NH świadczy o tworzeniu się fazy jonowej Evansa. Wobec tego zaobserwowany dwuetapowy przebieg zmian przewodnictwa świadczy o złożoności procesu wydzielania amoniaku. Początkowo tworzy się forma jonowa¹⁸⁰ $[\text{NaNH}_3]^+[\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3]^-$, która następnie rozkłada się, wydzielając amoniak.



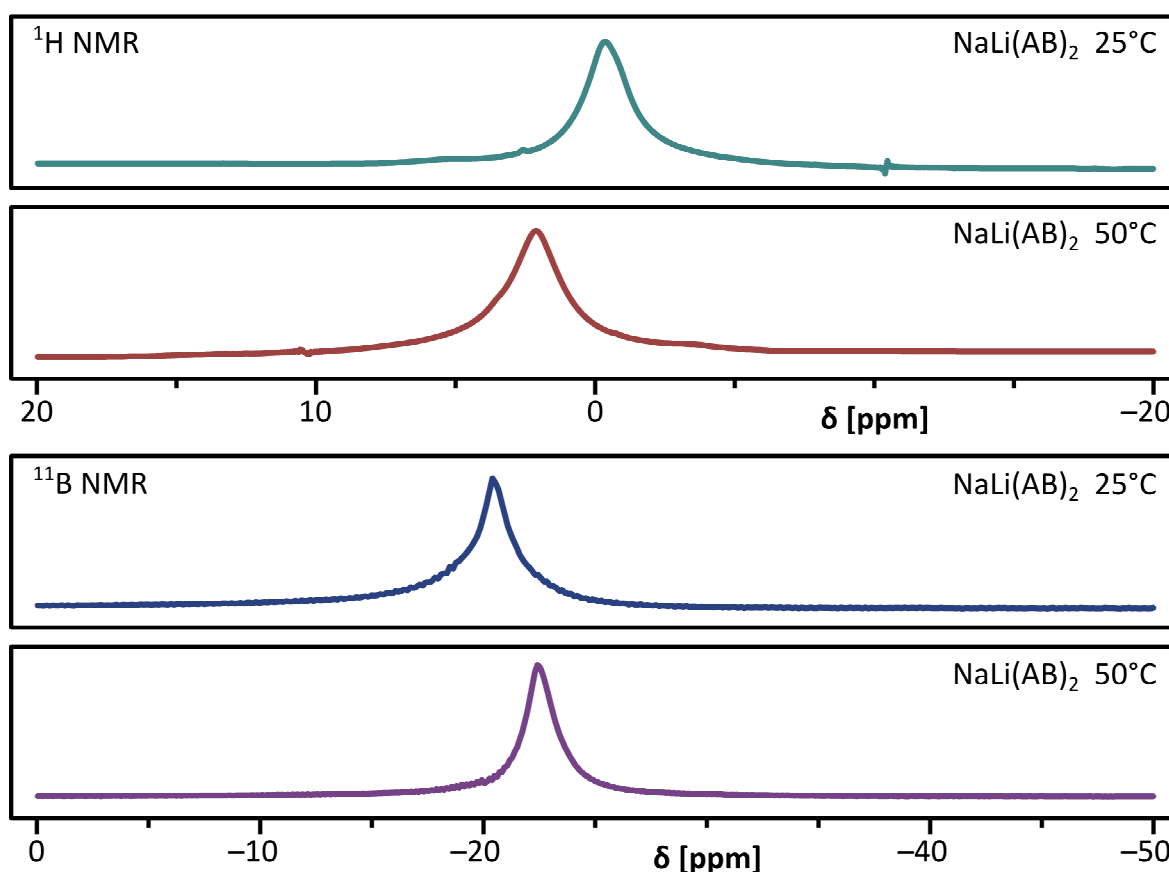
Rysunek 94. Izotermiczny pomiar przewodnictwa amidoboranu litowo-sodowego prowadzony w temperaturze 44°C.

3.3.5.5. Pomiary NMR w ciele stałym

Prof. Wiktor Koźmiński przeprowadził pomiary rezonansowe ^{11}B NMR oraz ^1H NMR w ciele stałym dla próbek amidoboranu litowo-sodowego ogrzanych do temperatury 50°C . Chciałem zaobserwować ewentualne zmiany wywołane procesem transformacji do formy $\text{Na}^+[\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3]^-$ oraz sprawdzić, czy te zmiany będą podobne jak w przypadku LiAB i NaAB.

W widmie ^{11}B NMR próbki $\text{NaLi}(\text{AB})_2$ sygnał ulega przesunięciu w wyniku ogrzewania do 50°C w podobny sposób jak dla próbek NaAB oraz LiAB (Rysunek 95). W temperaturze 25°C zarejestrowano sygnał $-20,7$ ppm, a w temperaturze 50°C sygnał $-22,4$ ppm. Oznacza to, że amidoboran litowo-sodowy w 50°C ulega podobnym przemianom chemicznym jak pozostałe badane amidoborany metali alkalicznych.

W widmie ^1H NMR sygnał ulega przesunięciu w stronę ujemnych wartości przesunięcia chemicznego z $-0,5$ ppm do $-2,2$ ppm. Podobne zjawisko zaobserwowałem również podczas pomiarów amidoboranów sodu i litu.

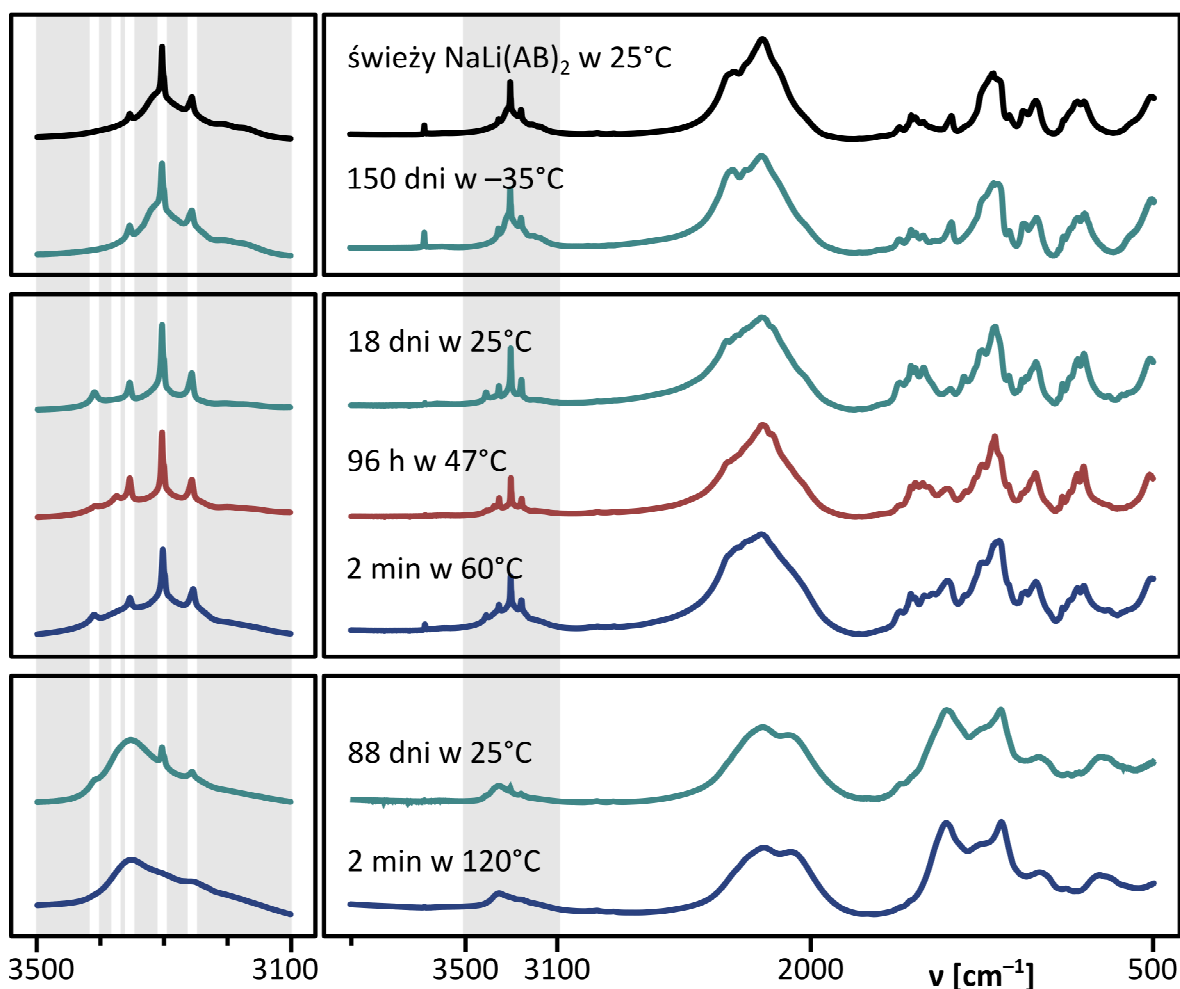


Rysunek 95. Porównanie widm ^{11}B NMR oraz ^1H NMR amidoboranu litowo-sodowego ogrzanego do 50°C oraz próbki nieogrzewanej (25°C).

3.3.6. Trwałość amidoboranu litowo-sodowego w czasie

Przeprowadziłem eksperyment sprawdzający trwałość amidoboranu litowo-sodowego (podobnie jak w przypadku NaAB i LiAB). Serię próbek $\text{NaLi}(\text{AB})_2$ syntezowanych jednakową metodą umieściłem w komorze rękawicowej w atmosferze argonu. Część próbek była wystawiona na działanie temperatury pokojowej, drugą część umieściłem w zamrażarce w temperaturze -35°C . Następnie systematycznie co kilka dni rejestrowałem ich widma absorpcyjne IR (Rysunek 96) oraz dyfraktogramy proszkowe (Rysunek 97). Dzięki temu mogłem zaobserwować zmiany zachodzące w próbkach $\text{NaLi}(\text{AB})_2$ spowodowane upływem czasu.

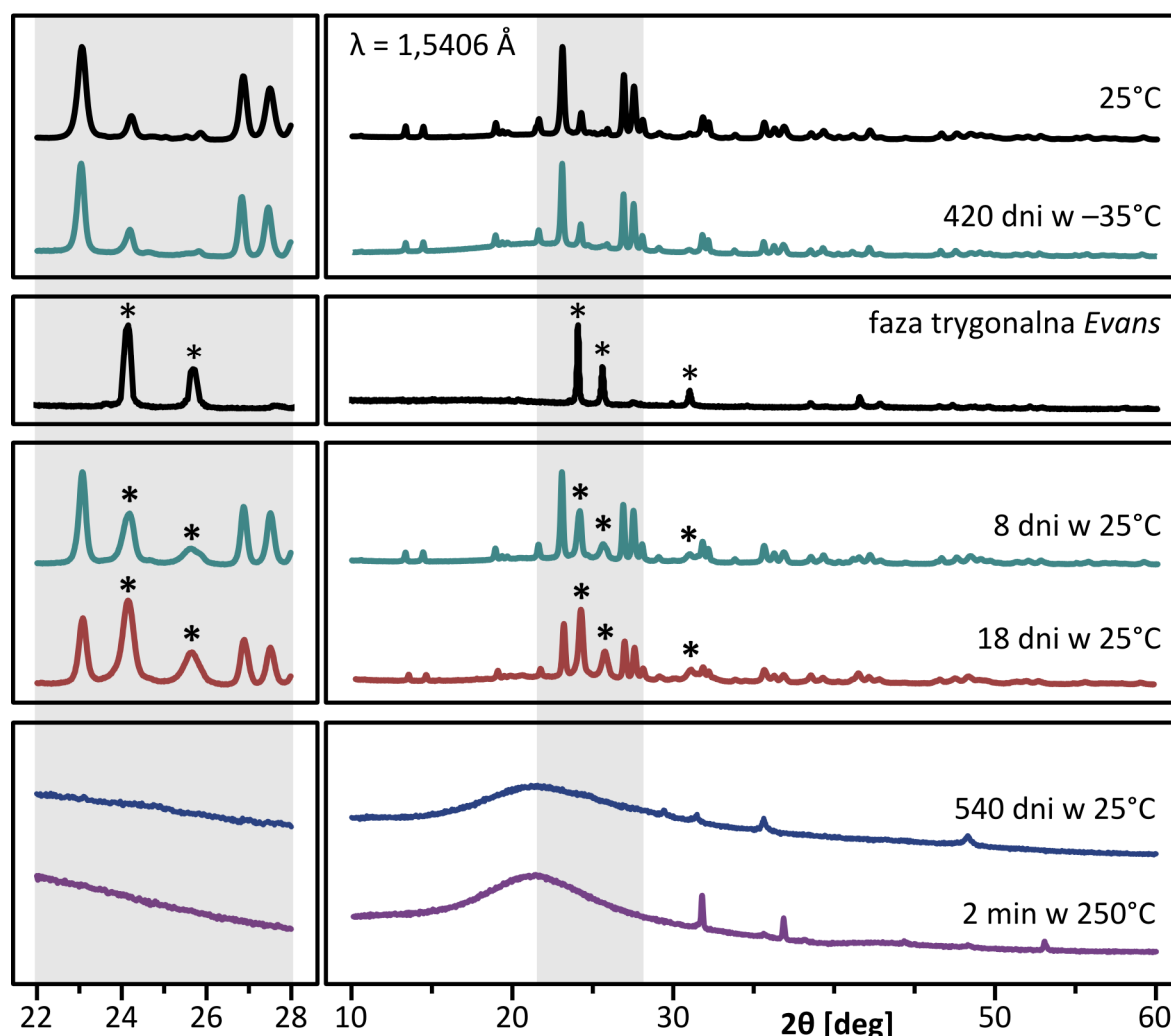
Okazało się, że świeżo zsyntezowany $\text{NaLi}(\text{AB})_2$ zaczyna się szybko rozkładać w temperaturze pokojowej. Po zaledwie tygodniu zaobserwowałem w widmach IR $\text{NaLi}(\text{AB})_2$ pojawianie się pasma o liczbie falowej 3410 cm^{-1} , co świadczy o postępującym przegrupowaniu związku do fazy otrzymanej przez Evansa¹⁶⁹.



Rysunek 96. Porównanie absorpcyjnych widm IR amidoboranu litowo-sodowego poddanego eksperymentowi postarzania w temperaturze -35°C oraz 25°C z widmami próbek $\text{NaLi}(\text{AB})_2$ ogrzanych do 47°C , 60°C i 120°C . Dla porównania – widmo IR świeżo otrzymanego $\text{NaLi}(\text{AB})_2$. Z lewej strony na szarym polu powiększono zakres drgań NH, białymi liniami zaznaczono pasma NH amidoboranu litowo-sodowego.

Dłuższe przechowywanie NaLi(AB)_2 w temperaturze pokojowej powoduje dalszy rozkład związku. Po 88 dniach od syntezy próbka NaLi(AB)_2 wykazuje cechy próbek rozłożonych w temperaturze około 110°C . W zakresie drgań rozciągających NH powoli zanikają pasma dyskretne i powstaje jedno szerokie pasmo o niskiej intensywności. W zakresie drgań BH pozostały dwa szerokie sygnały. Najsilniejsze sygnały to pasmo rozciągające BN (1401 cm^{-1}) oraz pasmo zginające BH (1165 cm^{-1}). Świadczy to o postępującej polimeryzacji próbki oraz jej spontanicznym odwodornieniu.

Amidoboran litowo-sodowy przechowywany w zamrażarce w temperaturze -35°C wykazuje zdecydowanie większą trwałość. Podczas eksperymentu trwającego 5 miesięcy właściwości NaLi(AB)_2 nie zmieniły się w porównaniu ze świeżo otrzymaną próbką. Widmo IR tej próbki jest prawie identyczne jak widmo świeżo otrzymanego NaLi(AB)_2 .



Rysunek 97. Porównanie dyfraktogramów proszkowych amidoboranu litowo-sodowego poddanego eksperymentowi przechowywania w temperaturze -35°C oraz 25°C z dyfraktogramami próbek NaLi(AB)_2 ogrzanych do 47°C oraz 250°C . Dla porównania – widma świeżo otrzymanego NaLi(AB)_2 oraz trygonalnej fazy Evansa¹⁶⁹, $\text{Na}^+[\text{BH}_3\text{NH}_2\text{NH}_3]^-$. Refleksy fazy Evansa oznaczono gwiazdkami (*). Z lewej strony powiększono zakres kątów $22-28^\circ$.

Wyniki analizy rentgenowskiej (Rysunek 97) próbek NaLi(AB)_2 potwierdziły wyniki otrzymane techniką FTIR. Dyfraktogramy próbek NaLi(AB)_2 po tygodniowym przechowywaniu w temperaturze pokojowej wykazują obecność fazy trygonalnej Evansa, czyli soli sodowej $\text{Na}^+[\text{BH}_3\text{NH}_2\text{NH}_3]^-$. Z upływem czasu zawartość fazy trygonalnej w próbce NaLi(AB)_2 rośnie. Oznacza to, że proces przegrupowania w NaLi(AB)_2 biegnie zgodnie z tym samym scenariuszem, co w próbkach amidoboranu sodu.

Nie zaobserwowałem powstawania fazy tetragonalnej $[\text{LiNH}_3]^+[\text{BH}_3\text{NH}_2\text{NH}_3]^-$, co może świadczyć o wolniejszej kinetyce jej tworzenia w porównaniu z fazą trygonalną. Innym wytłumaczeniem może być fakt, że faza $[\text{LiNH}_3]^+[\text{BH}_3\text{NH}_2\text{NH}_3]^-$ z uwagi na zawartość lekkich atomów litu jest słabiej wykrywana metodą XRD niż faza $\text{Na}^+[\text{BH}_3\text{NH}_2\text{NH}_3]^-$ zawierająca znacznie cięższe atomy sodu.

Dłuższe leżakowanie próbek amidoboranu litowo-sodowego w temperaturze pokojowej skutkuje ich amorfizacją i rozkładem związku. Po 18 miesiącach (540 dni) postarzania próbki dają identyczny obraz dyfrakcyjny jak próbki po nieudanej syntezie z LiAB oraz NaAB (patrz Rozdział 3.3.1.). Nie zaobserwowałem refleksów wodorków litu i sodu – pod tym względem próbka postarzana różni się od próbek rozłożonych w 250°C .

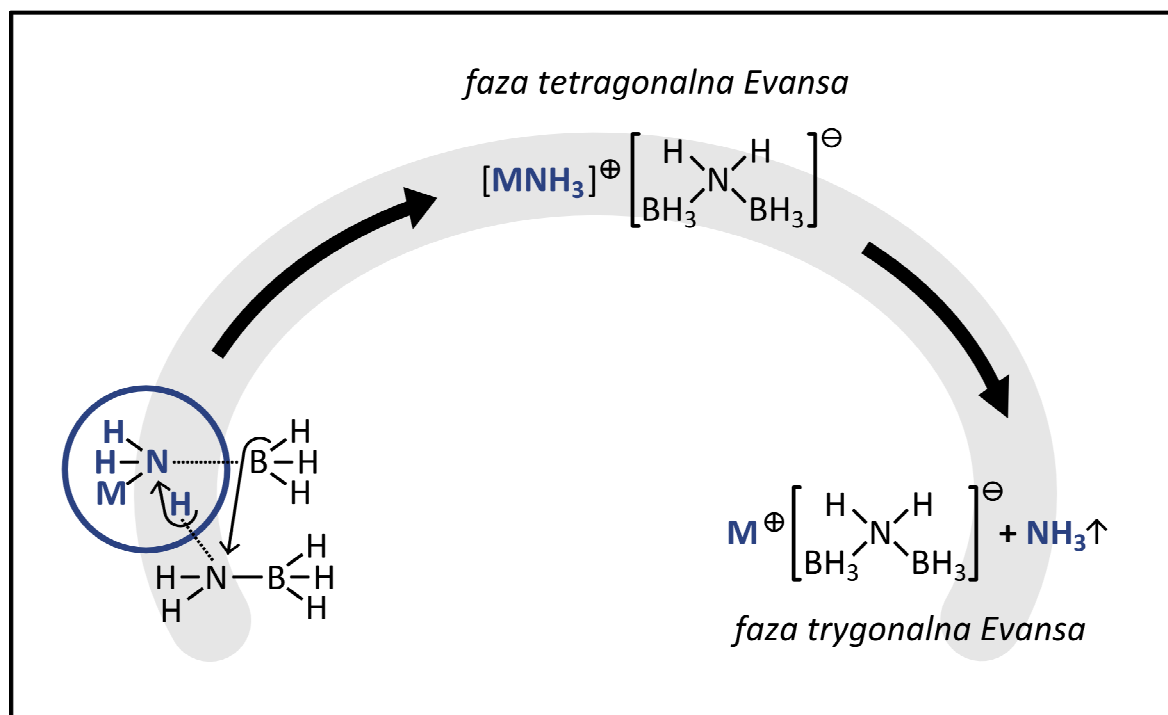
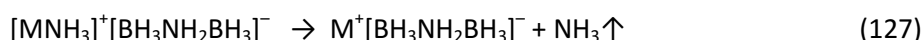
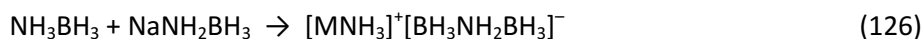
Przechowywanie próbek NaLi(AB)_2 w zamrażarce w temperaturze -35°C całkowicie zatrzymało ich rozkład. Dyfraktogramy zamrożonych próbek nie różnią się od obrazów dyfrakcyjnych świeżo otrzymanego NaLi(AB)_2 . Nie zaobserwowałem wzrostu intensywności refleksów pochodzących od fazy trygonalnej Evansa, ani żadnych innych zmian świadczących o postępującym rozkładzie termicznym. Proces transformacji do formy $\text{Na}^+[\text{BH}_3\text{NH}_2\text{NH}_3]^-$ w temperaturze -35°C biegnie bardzo powoli. NaLi(AB)_2 w -35°C ma największą trwałość spośród badanych amidoboranów metali alkalicznych.

Amidoboran litowo-sodowy, podobnie jak amidoborany sodu i litu, jest związkiem nietrwałym termodynamicznie w temperaturze pokojowej. Bariera kinetyczna jest jednak na tyle znaczna, że związek udaje się zsyntezować. W ciągu zaledwie jednego tygodnia od syntezy w próbkach zachodzą zmiany, które można wykryć za pomocą metod FTIR oraz XRD. NaLi(AB)_2 ulega przegrupowaniu międzycząsteczkowemu prowadzącemu do fazy Evansa $\text{Na}^+[\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3]^-$. Co ciekawe, faza $[\text{LiNH}_3]^+[\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3]^-$ nie tworzy się w ilości pozwalającej na wykrycie metodą XRD. Dłuższe przechowywanie amidoboranu litowo-sodowego w temperaturze pokojowej skutkuje jego całkowitym rozkładem. W porównaniu z NaAB i LiAB amidoboran litowo-sodowy ma najniższą trwałość w temperaturze 25°C . W temperaturze -35°C sytuacja ulega zmianie – amidoboran litowo-sodowy jest trwalszym związkiem w porównaniu z NaAB i LiAB.

3.4. Reakcja uboczna podczas syntezy amidoboranych metali alkalicznych – podsumowanie

Badając świeżo otrzymane próbki amidoboranych metali alkalicznych (Li, Na, Li-Na), doszedłem do wniosku, że reakcja syntezy nie zachodzi wyłącznie według ścieżki przedstawionej przez Xionga i współpracowników (patrz Rozdział 1.8.3.1)¹²⁵. Zawartość azotu w świeżo otrzymanych próbkach amidoboranych jest mniejsza od zawartości teoretycznej. Oznacza to, że w wyniku niekontrolowanego przebiegu reakcji ubocznej wydzielą się pewna ilość amoniaku, obniżając tym samym zawartość azotu w produkcie. Na podstawie pomiarów składu pierwiastkowego oszacowałem, że reakcji ubocznej ulega około 10–20% próbki.

Jeśli przyjąć hipotezę o reakcji ubocznej podczas syntezy, to należy się zastanowić, z jakim związkiem może przereagować tworzący się amidoboran metalu. Możliwości jest niewiele: może to być on sam lub borazan. Może dochodzić do analogicznego przegrupowania, jakie obserwuje się podczas rozkładu borazanu, czyli tworzenia formy jonowej DADB¹¹¹. W układzie zawierającym amidoboran metalu grupa BH₃ odchodzi wówczas od grupy amidoboranej i atakuje atom azotu w cząsteczce borazanu. Pozostaje wolna grupa [MNH₂], która ściąga jeden protonowy atom wodoru z cząsteczki borazanu i tworzy kation metaloamonowy [MNH₃]⁺. Mechanizm przedstawiłem na Rysunku 98.



Rysunek 98. Mechanizm przegrupowania międzycząsteczkowego. Schemat reakcji pomiędzy cząsteczką amidoboranu metalu a cząsteczką borazanu prowadzącej do powstania formy jonowej, która wydzielą amoniak w trakcie rozkładu.

Zgodnie z przedstawionym schematem (Rysunek 98) tworzy się para jonowa o strukturze przypominającej DADB, $[\text{BH}_4]^-[\text{NH}_3\text{BH}_2\text{NH}_3]^+$. Różnica między tymi związkami polega na tym, że mniejszy jon jest naładowany dodatnio i zawiera atom azotu, a jon większy jest naładowany ujemnie i zawiera łańcuch bor-azot-bor. Jest to zatem forma typu *umpoulung* względem formy DADB, analogiczna do hipotetycznej formy borazanu $[\text{NH}_4]^+[\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3]^-$ (Schlesinger i Burg⁸³). O takiej budowie pary jonowej świadczy obecność w widmach ^{11}B NMR sygnałów pochodzących od grup BH_3 i brak sygnałów od grup BH_4 .

Amidoborany metali są związkami jonowymi, jednak przegrupowanie do postaci $[\text{MNH}_3]^+[\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3]^-$ znacznie zwiększa ich przewodnictwo jonowe, ponieważ powstają (zapewne mobilne) jony metaloamonowe $[\text{MNH}_3]^+$.

Struktury zawierające łańcuch bor-azot-bor są znane w literaturze. Już w latach 40. XX wieku Schlesinger i Burg¹⁹⁶ otrzymali w reakcji diboranu z amoniakiem cząsteczkę o wzorze sumarycznym B_2NH_7 , której strukturę zapisywano w formie $\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_2$. W rok po syntezie Bauer¹⁹⁷ rozwiązał strukturę krystaliczną tego związku, potwierdzając jego budowę cząsteczkową.

W 2010 roku Scott Daly i współpracownicy¹⁹⁸ otrzymali związek jonowy w jeszcze większym stopniu zbliżony do struktury zaproponowanej przeze mnie. Składał się on z kationów sodowych, anionów zawierających łańcuch bor-azot-bor: $\text{Na}^+[\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3]^-$ oraz grup organicznych koordynujących i stabilizujących całą cząsteczkę.

W 2011 roku Ian Evans w swojej rozprawie doktorskiej¹⁶⁹ opisał syntezę i właściwości dwóch pochodnych amidoboranowych: $\text{Na}^+[\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3]^-$ oraz $[\text{LiNH}_3]^+[\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3]^-$. Oba te związki otrzymał w postaci czystej jako proszki. Synteza tej soli sodowej obejmuje etap tworzenia sodowej soli jonowej o wzorze $[\text{NaNH}_3]^+[\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3]^-$, która następnie rozkłada się, wydzielając cząsteczkę amoniaku. $[\text{LiNH}_3]^+[\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3]^-$ również rozkłada się z wydzieleniem gazowego amoniaku.

W dyfraktogramach otrzymanych przeze mnie NaAB oraz $\text{NaLi}(\text{AB})_2$ widoczne są słabe refleksy pochodzące od fazy $\text{Na}^+[\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3]^-$ Evansa. Z kolei w dyfraktogramach świeżego LiAB zaobserwowałem refleksy $[\text{LiNH}_3]^+[\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3]^-$. Oznacza to, że mechanizm reakcji odpowiedzialnej za wydzielanie amoniaku podczas syntezy każdego z badanych amidoboranów metali alkalicznych jest taki sam i przebiega przez stadium tworzenia formy o większym przewodnictwie jonowym: $[\text{MNH}_3]^+[\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3]^-$. Badania Evansa potwierdziły tym samym zaproponowany przeze mnie w 2009 roku scenariusz przegrupowania międzycząsteczkowego zachodzącego podczas syntezy amidoboranu sodu¹²⁷.

Ciekawe jest to, że w niektórych publikacjach dyfraktogramy proszkowe NaAB i LiAB zawierają refleksy fazy trygonalnej^{115,169} i tetragonalnej^{125,135,136,169}. Oznacza to, że przegrupowanie do formy $[\text{MNH}_3]^+[\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3]^-$ może być cechą charakterystyczną dla amidoboranów metali alkalicznych niezależnie od metody syntezy i zastosowanych substratów.

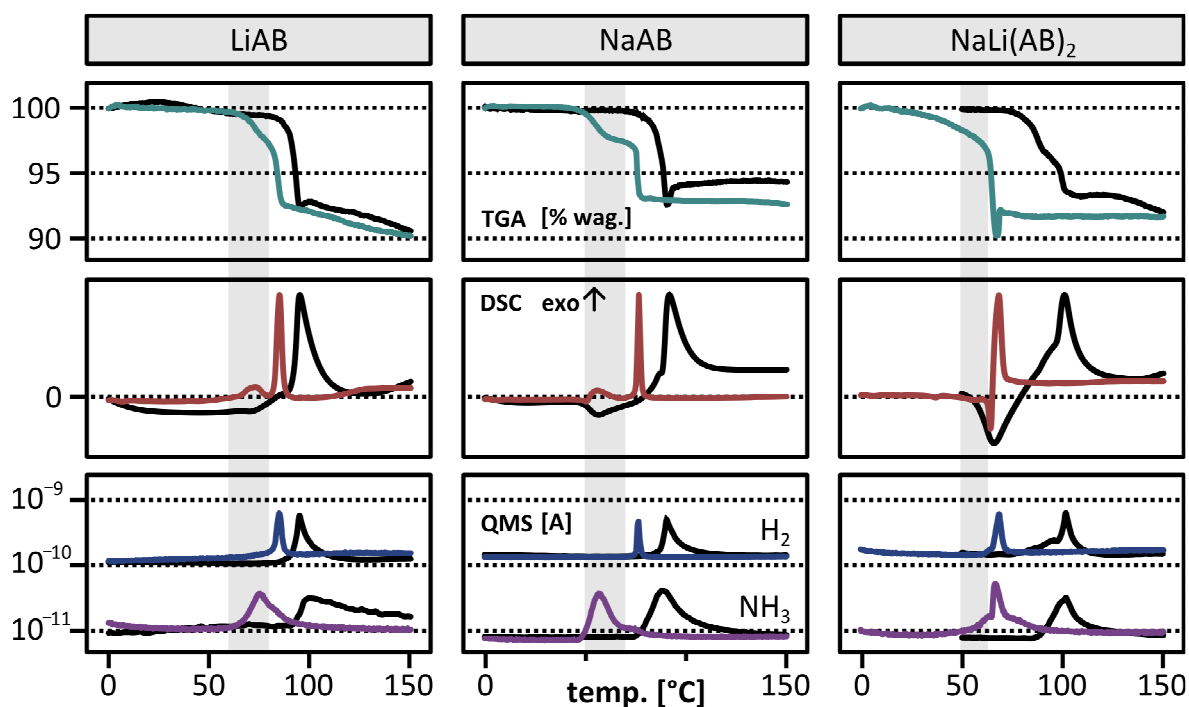
3.5. Mechanizm rozkładu amidoboranów metali alkalicznych – podsumowanie

Podczas badania amidoboranów metali alkalicznych (Na, Li, Na-Li) zaobserwowałem dużo podobieństw między nimi. Podobieństwa te dotyczą zarówno właściwości fizykochemicznych (m.in. kolor, temperatura rozkładu, reaktywność względem wody), jak również procesu ich rozkładu. Przeprowadziłem szereg eksperymentów (TGA/DSC/MS, CEA, FTIR, XRD, NMR), w których każdy z badanych amidoboranów wykazywał podobne właściwości. Potwierdza to jeden mechanizm rozkładu wspólny dla amidoboranów metali alkalicznych.

3.5.1. Porównanie właściwości amidoboranów metali alkalicznych – podsumowanie

W eksperymentach termogravimetrycznych z prędkością ogrzewania 10°C/min obserwuje się wydzielanie wodoru zanieczyszczonego amoniakiem (Rysunek 99). Rozkład jest egzotermiczny i zachodzi w zakresie temperatur 80–100°C. Zakresy wydzielania wodoru i amoniaku pokrywają się. Zmniejszenie prędkości ogrzewania do 1°C/min skutkuje rozdzieleniem procesów wydzielania wodoru i amoniaku. Amoniak ulega desorpcji w temperaturze 50–80°C, a wodór w temperaturze 70–100°C. Niestety niemożliwe jest całkowite wstępne zdesorbowanie amoniaku.

Rozkład amidoboranów metali alkalicznych przebiega z wydzieleniem ciepła. Ze względu na niekorzystną termodynamikę ewentualnego procesu sorpcji niemożliwe jest ich ponowne naładowanie wodorem gazowym pod zwiększonym ciśnieniem (patrz Rozdział 1.5.2.).



Rysunek 99. Porównanie charakterystyki rozkładu termicznego amidoboranów metali alkalicznych. Eksperymenty TGA/DSC/MS prowadzone z prędkością 10°C/min zostały zaznaczone liniami czarnymi, z prędkością 1°C/min – liniami kolorowymi. Zakres wydzielania amoniaku zaznaczono szarym polem.

Tabela 16. Wyniki pomiaru składu pierwiastkowego świeżo otrzymanego amidoboranu litu oraz próbek ogrzanych do 120°C oraz 250°C. Dla porównania przedstawiłem wartości obliczone teoretycznie przy założeniu wydzielania tylko czystego wodoru.

	LiAB 1°C/min		NaAB 1°C/min		NaLi(AB) ₂ 1°C/min	
proces endotermiczny	5–50°C	+4,8 kJ/mol	45–51°C	+0,3 kJ/mol	60–65°C	+3,6 kJ/mol
rozkład termiczny	50–90°C	–9,6 kJ/mol	50–81°C	–14,8 kJ/mol	40–70°C	–36 kJ/mol
wydzielanie NH ₃	50–90°C	–1,7 kJ/mol	50–81°C	–4,2 kJ/mol	40–70°C	<i>brak danych</i>
wydzielanie H ₂	80–90°C	–7,9 kJ/mol	71–91°C	–10,6 kJ/mol	55–70°C	<i>brak danych</i>

	LiAB 10°C/min		NaAB 10°C/min		NaLi(AB) ₂ 10°C/min	
proces endotermiczny	5–80°C	+5,2 kJ/mol	55–75°C	+2,4 kJ/mol	55–75°C	+18 kJ/mol
rozkład termiczny	85–100°C	–9,8 kJ/mol	75–100°C	–14,8 kJ/mol	75–105°C	–55,2 kJ/mol
wydzielanie NH ₃	85–100°C	<i>brak danych</i>	75–100°C	<i>brak danych</i>	80–105°C	<i>brak danych</i>
wydzielanie H ₂	85–100°	<i>brak danych</i>	85–100°	<i>brak danych</i>	75–105°C	<i>brak danych</i>

Efekty cieplne towarzyszące rozkładowi amidoboranów metali alkalicznych są znacząco różne dla każdego z układów. Najbardziej egzotermiczny jest rozkład NaLi(AB)₂. Ilość wydzielonego ciepła przewyższa kilkukrotnie wartości dla LiAB oraz NaAB (Tabela 16).

Wydzielanie amoniaku zachodzi już podczas syntezy mechanochemicznej amidoboranów. W otrzymanych próbkach zaobserwowałem mniejszą zawartość azotu w stosunku do zawartości teoretycznej (Tabela 17). Rozkład termiczny w temperaturze do 120°C skutkuje wydzielaniem amoniaku z około 10% próbki.

Tabela 17. Wyniki pomiaru składu pierwiastkowego świeżo otrzymanego amidoboranu litu oraz próbek ogrzanych do 120°C oraz 250°C. Dla porównania przedstawiłem wartości obliczone teoretycznie przy założeniu wydzielania tylko czystego wodoru.

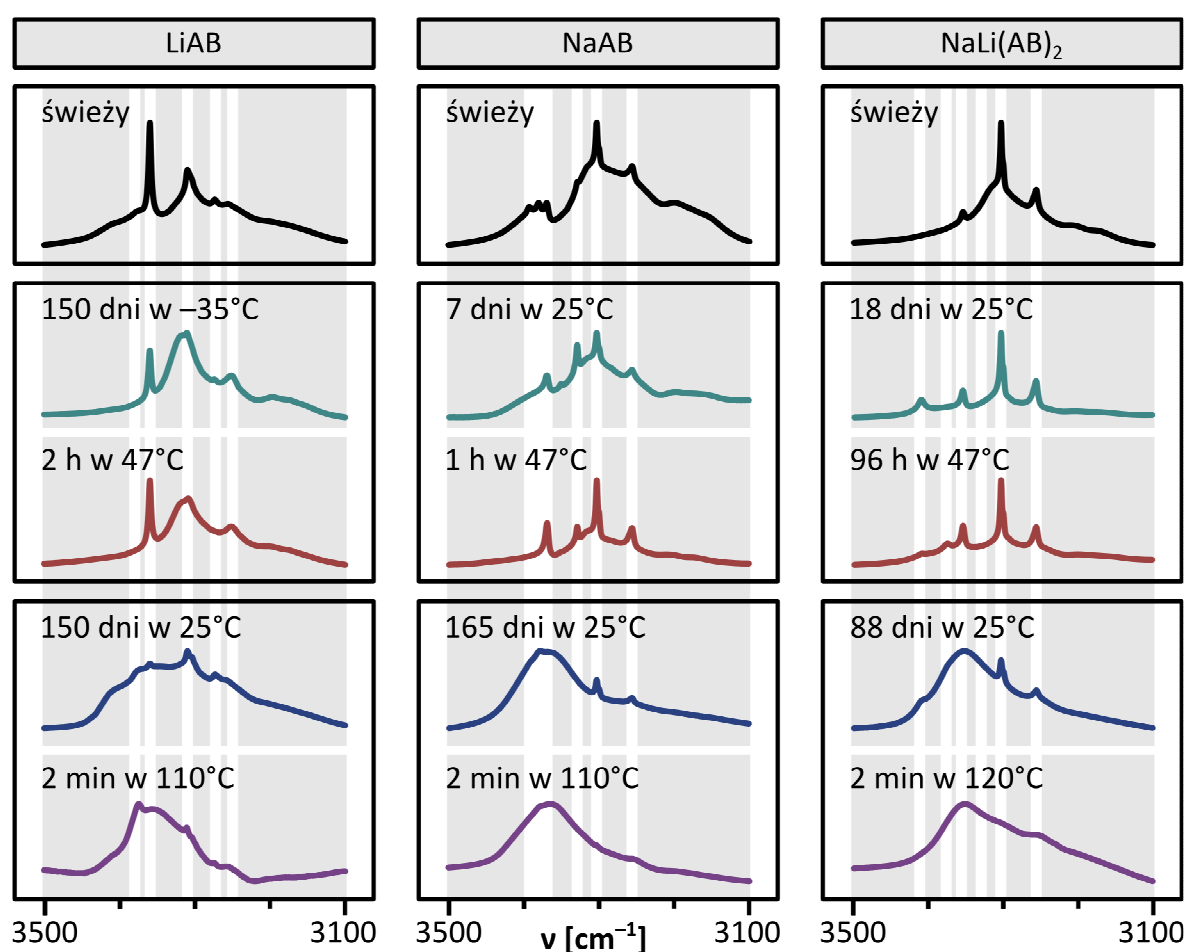
	LiAB 25°C		NaAB 25°C		NaLi(AB) ₂ 25°C	
	teoria	eksperyment	teoria	eksperyment	teoria	eksperyment
H	13,5%	11,3%	9,4%	8,7%	11,1%	10,9%
N	37,8%	31,9%	26,4%	24,4%	31,1%	27,9%
C	0%	0,8%	0%	0,13%	0%	0,13%

	LiAB 120°C		NaAB 120°C		NaLi(AB) ₂ 120°C	
	teoria	eksperyment	teoria	eksperyment	teoria	eksperyment
H	8,6%	7,2%	5,9%	6,7%	7,0%	6,4%
N	40,0%	28,1%	27,5%	23,9%	32,6%	26,0%
C	0%	2,7%	0%	0,13%	0%	0,7%

Zaobserwowałem zmiany w widmach absorpcyjnych w podczerwieni wywołane postarzaniem próbek w temperaturze pokojowej lub ogrzewaniem. Najciekawsze zmiany dotyczą zakresu drgań rozciągających NH. Zmiany zachodzące w różnych amidoborach nie są identyczne, ale świadczą o podobnych tendencjach w procesie rozkładu (Rysunek 100).

Ogrzewanie do temperatury wydzielania amoniaku (około 50°C) lub kilkutygodniowe przechowywanie w temperaturze 25°C skutkuje pojawieniem się nowych lub modyfikacją istniejących pasm położonych przy dużych liczbach falowych. Świadczy to o tworzeniu się jonów $[\text{MNH}_3]^+$ w przegrupowaniu prowadzącym do faz jonowych Evansa¹⁶⁹. Z kolei kilkumiesięczne leżakowanie w 25°C lub ogrzanie do 110°C skutkuje zanikiem pasm molekularnych i powstaniem jednego szerokiego sygnału. Świadczy to o wydzielaniu wodoru z próbek amidoborów.

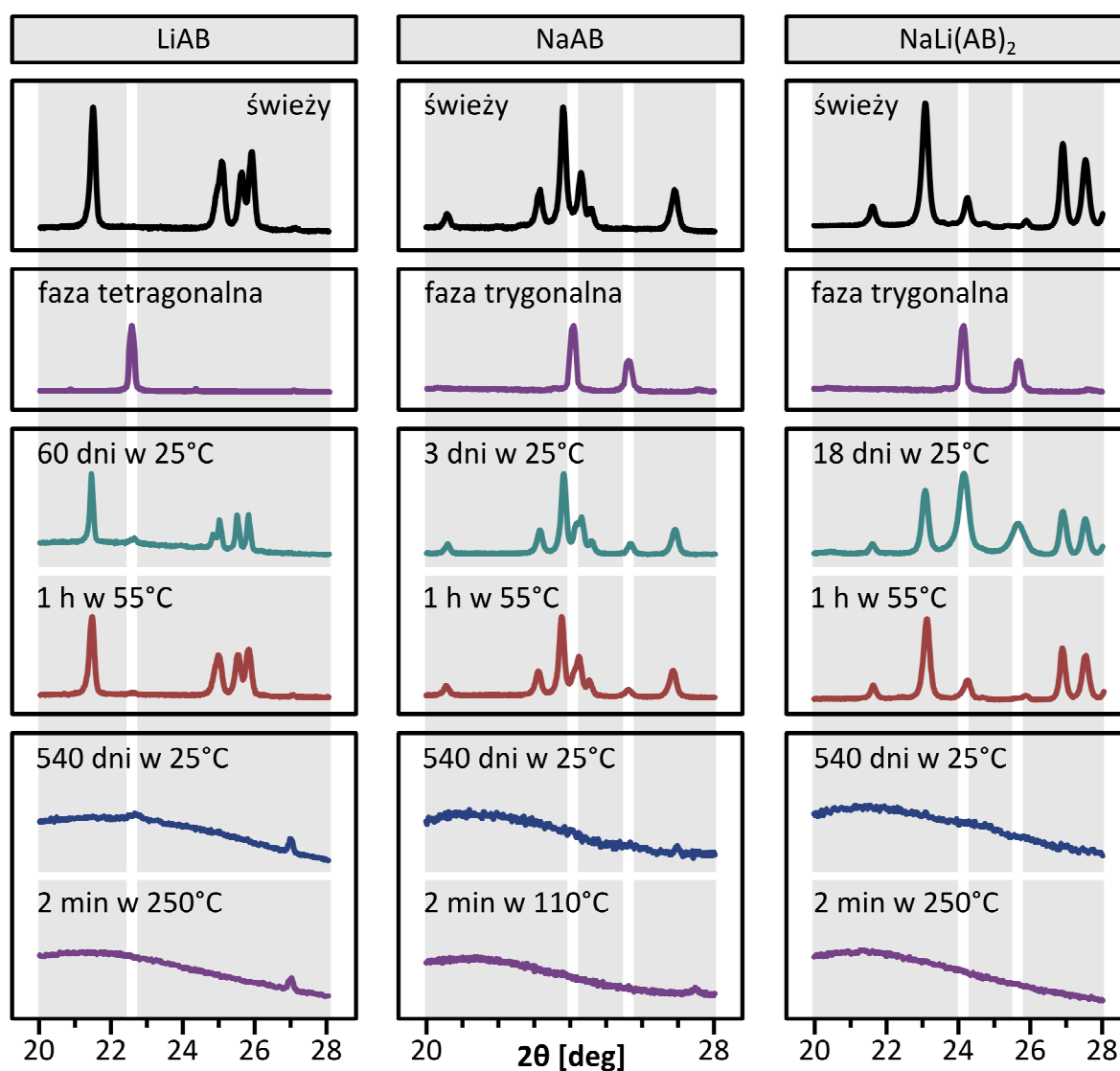
Zmiany wywołane ogrzewaniem oraz odpowiednio długim postarzaniem są bardzo podobne, co świadczy o jednakowym mechanizmie rozkładu termicznego oraz spontanicznego rozkładu próbek amidoborów w temperaturze pokojowej.



Rysunek 100. Porównanie zmian w zakresie drgań rozciągających NH w widmach absorpcyjnych IR amidoborów metali alkalicznych wywołanych upływającym czasem i ogrzewaniem do temperatur przegrupowania międzycząsteczkowego (około 50°C) oraz pierwszego etapu rozkładu termicznego (około 110°C). Białymi liniami zaznaczono pasma NH amidoborów Li, Na i Na-Li.

Bardzo podobne tendencje zaobserwowałem, porównując wyniki pomiarów XRD próbek ogrzewanych oraz przechowywanych w temperaturze pokojowej (Rysunek 101).

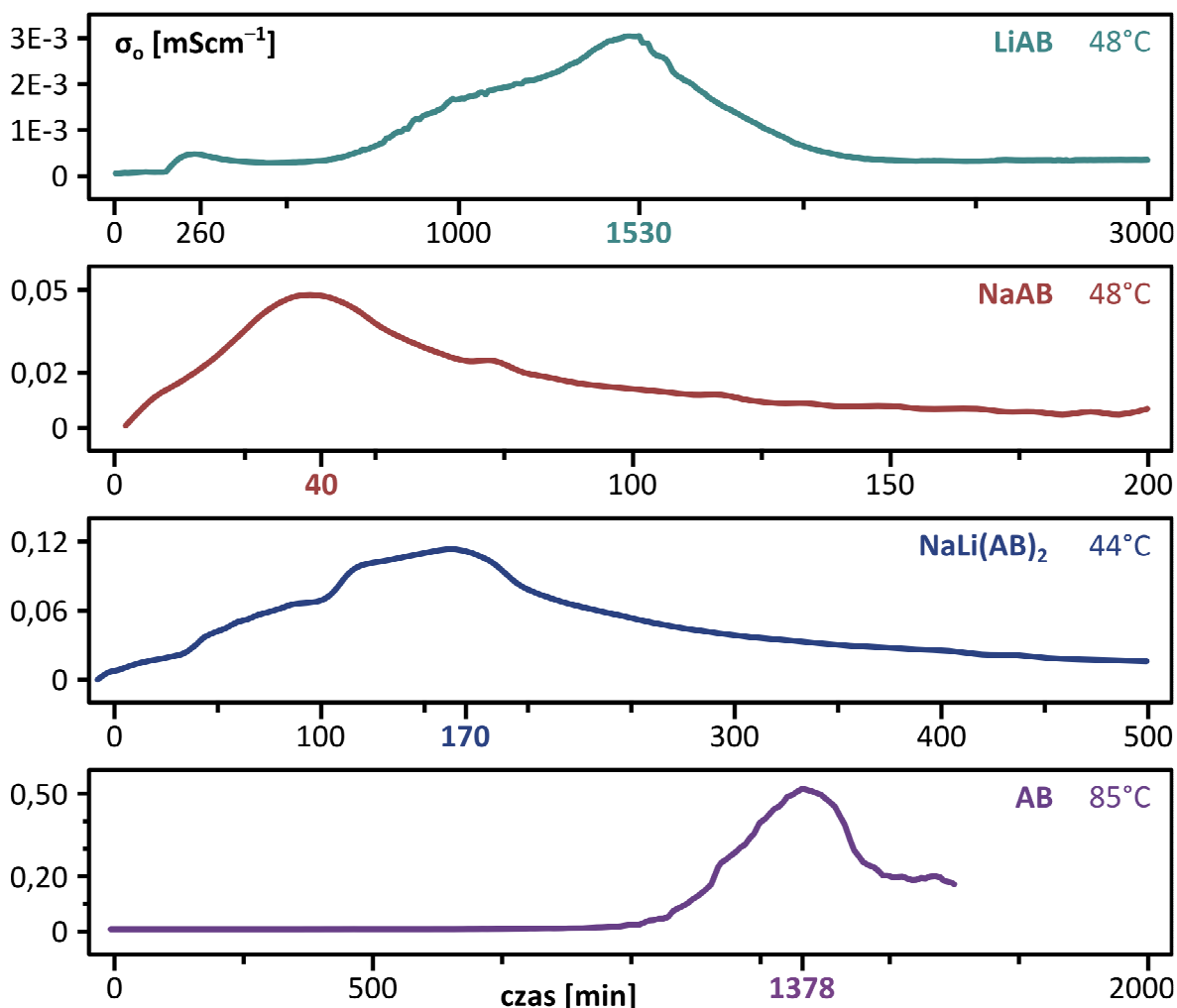
Ogrzanie do temperatury wydzielania amoniaku (50°C) wywołuje takie same zmiany jak kilkutygodniowe leżakowanie w 25°C. Można wówczas zaobserwować powstawanie faz Evansa, czyli $\text{Na}^+[\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3]^-$ oraz $[\text{LiNH}_3]^+[\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3]^-$. Świadczy to o obecności jonów $[\text{MNH}_3]^+$ w próbkach amidoborанов, co można zaobserwować w widmach IR. Z kolei ogrzanie powyżej 110°C oraz długie leżakowanie w 25°C powoduje ich amorfizację. Jedynymi fazami krystalicznymi są wodorki litu i sodu. Obserwacje te świadczą o jednakowym mechanizmie rozkładu amidoborанов zachodzącego spontanicznie w 25°C oraz wywołanego termicznie. Świadczy to również o niestabilności termodynamicznej amidoborанов metali alkalicznych w warunkach normalnych.



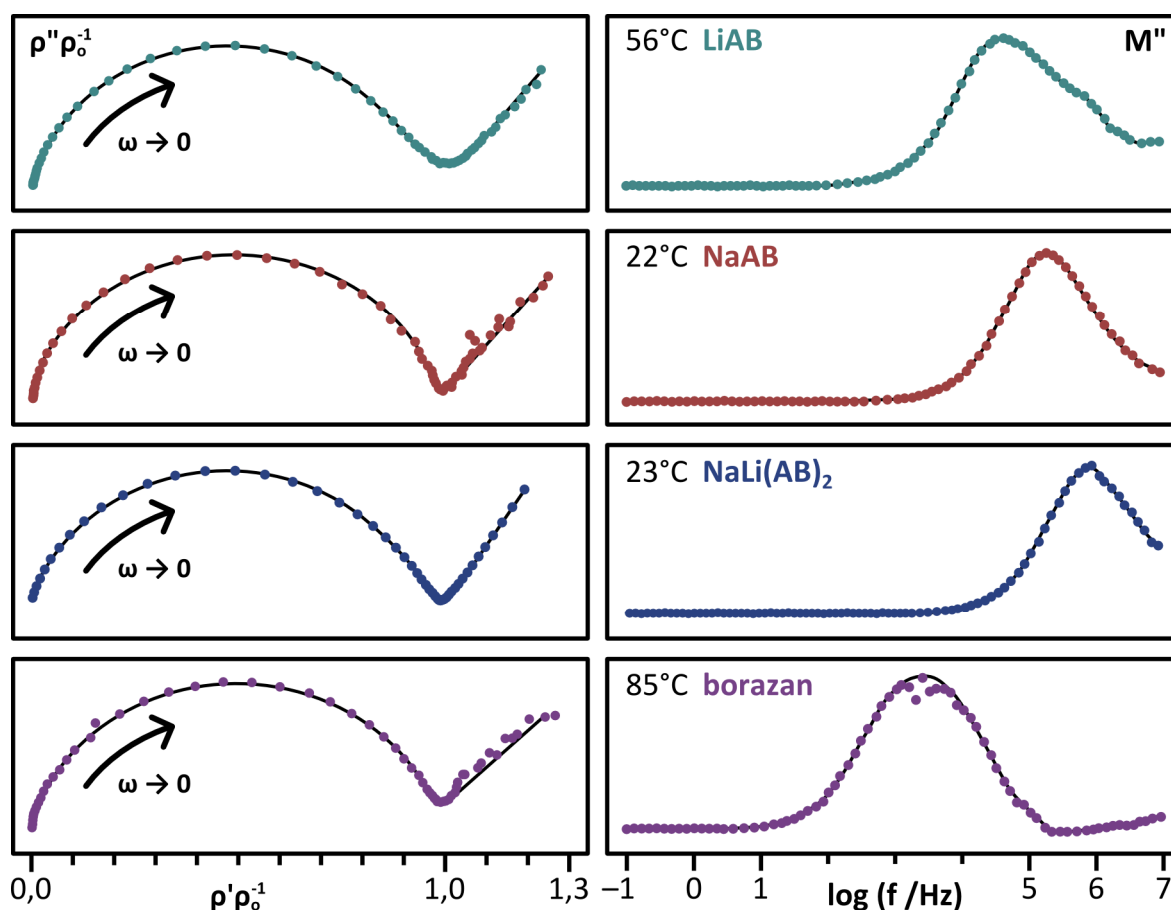
Rysunek 101. Porównanie zmian w dyfraktogramach proszkowych amidoborанов metali alkalicznych wywołanych upływającym czasem i ogrzewaniem do temperatur przegrupowania międzycząsteczkowego (około 50°C) oraz rozkładu termicznego (powyżej 110°C). Dla porównania – dyfraktogramy faz trygonalnej ($P3_1c$) i tetragonalnej ($P4_2mc$) Evansa¹⁶⁹.

Amidoborany metali alkalicznych wykazują również podobny przebieg zmian przewodnictwa podczas pomiarów izotermicznych w temperaturze wydzielania amoniaku (około 50°C). Świadczy to o podobnym mechanizmie tego procesu w każdym z badanych układów (Rysunek 102). Dla wszystkich próbek zaobserwowałem początkowy wzrost przewodnictwa elektrycznego, a następnie (po osiągnięciu maksimum) znaczny jego spadek. Przewodnictwo rośnie w wyniku zwiększania ilości nośników ładunku i/lub wzroście ich mobilności. Faza o wysokim przewodnictwie ulega następnie rozkładowi, a przewodnictwo próbki maleje. Formą o większym przewodnictwie od amidoboranych mogą być fazy Evansa wykryte techniką XRD. Fazy te zawierają jony $[\text{MNH}_3]^+$, które mogą wykazywać znaczącą mobilność w amorficznym ciele stałym.

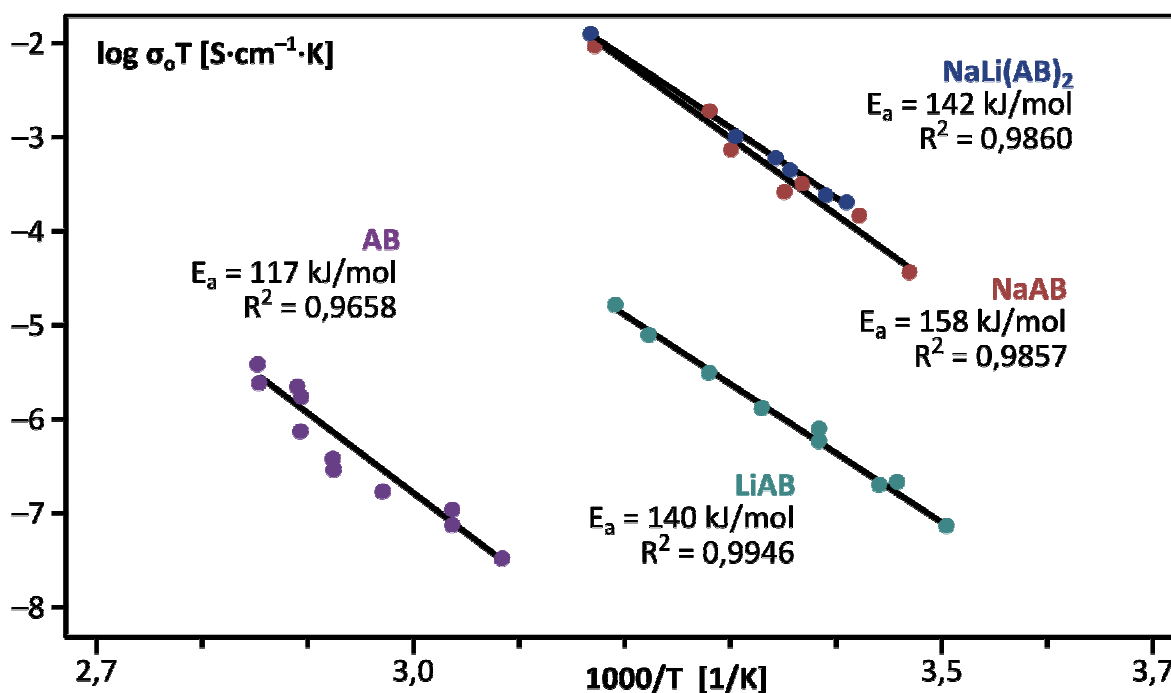
Pomiary referencyjne dla borazanu wykazały podobny przebieg. Borazan podczas rozkładu przechodzi do formy przejściowej, DADB, która następnie ulega rozkładowi z wydzielaniem wodoru. Forma DADB jest strukturalnie podobna do związków odkrytych przez Evansa¹⁶⁹.



Rysunek 102. Porównanie zmian przewodnictwa amidoboranych metali alkalicznych wywołanych postępującym procesem wydzielania amoniaku w temperaturze około 50°C. W dolnej sekcji – wyniki pomiaru porównawczego dla borazanu prowadzonego w temperaturze przejścia do fazy DADB (85°C).



Rysunek 103. Porównanie znormalizowanych wykresów Nyquista (lewa kolumna) i wykresów części urojonej modułu elektrycznego ($M^* = 1/\epsilon^*$), M'' (prawa kolumna) dla amidoboratów metali alkalicznych i borazanu.



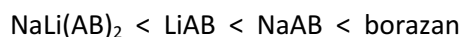
Rysunek 104. Porównanie temperaturowej zależności przewodnictwa i wartości energii aktywacji amidoboratów metali: litu (zielony), sodu (czerwony) oraz litowo-sodowego (niebieski) zmierzone w zakresie temperatur 15–45°C. Dla porównania – wyniki dla borazanu (50–85°C, fioletowy).

Tabela 18. Porównanie parametrów przewodnictwa jonowego próbek amidoboranów metali alkalicznych: Li, Na, Na-Li oraz borazanu w temperaturze około 40°C.

	LiAB	NaAB	NaLi(AB) ₂	borazan
przewodnictwo	9,62 10 ⁻⁸ S/cm	3,26 10 ⁻⁵ S/cm,	4,43 10 ⁻⁵ S/cm	1,05 10 ⁻¹⁰ S/cm
energia aktywacji	140 kJ/mol	158 kJ/mol	142 kJ/mol	120 kJ/mol

Wszystkie badane amidoborany metali alkalicznych wykazują przewodnictwo jonowe. Świadczy o tym charakterystyczny kształt wykresu Nyquista w przestrzeni zespolonej oraz pik obserwowany na wykresie części urojonej modułu elektrycznego M'' (Rysunek 103). Znaczący wzrost części urojonej przenikalności dielektrycznej ϵ'' (znacznie powyżej wartości ϵ_s) wynika z narastającej w czasie polaryzacji ładunkiem przestrzennym wywoływanej makroskopowym ruchem jonów.

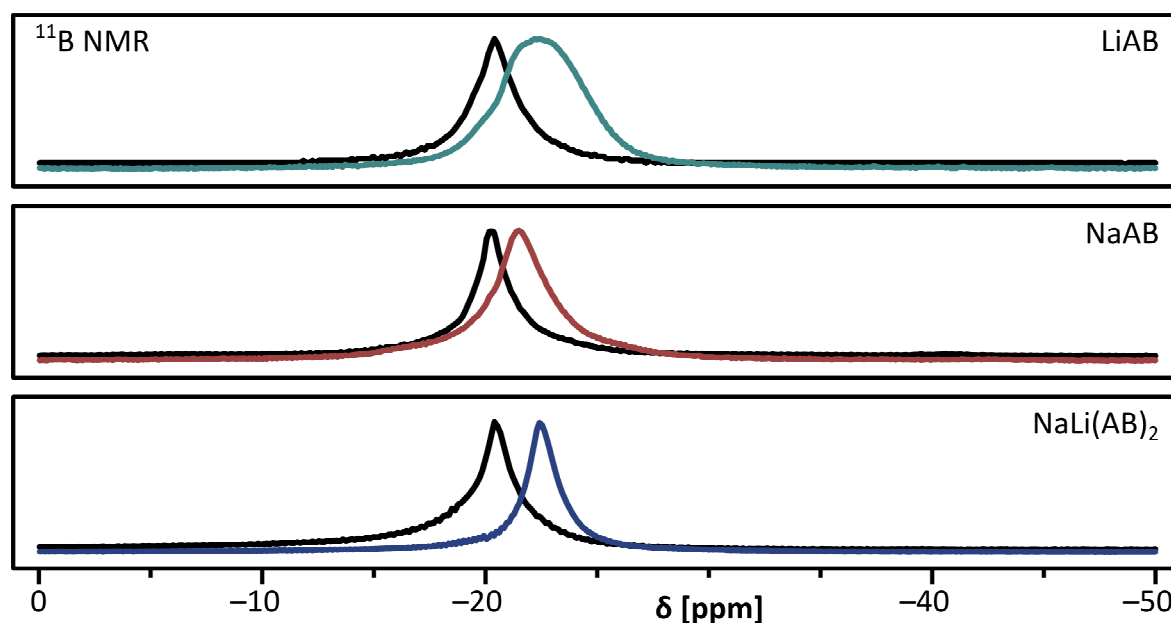
Na zestawieniu wykresów części urojonej modułu elektrycznego w funkcji logarytmu częstotliwości można zauważyć różne położenie pików dla różnych związków. Z takiego zestawienia wynika, że NaLi(AB)₂ ma najmniejszą wartość stałej czasowej (zdefiniowanej jako $\epsilon_0 \epsilon_s / \sigma_0$)¹⁹⁹ spośród badanych układów, co oznacza, że nośniki ładunku w tym związku mają największą mobilność. Związki amidoboranowe i borazan można uszeregować względem rosnącej stałej czasowej przewodnictwa (malejącej mobilności nośników ładunku):



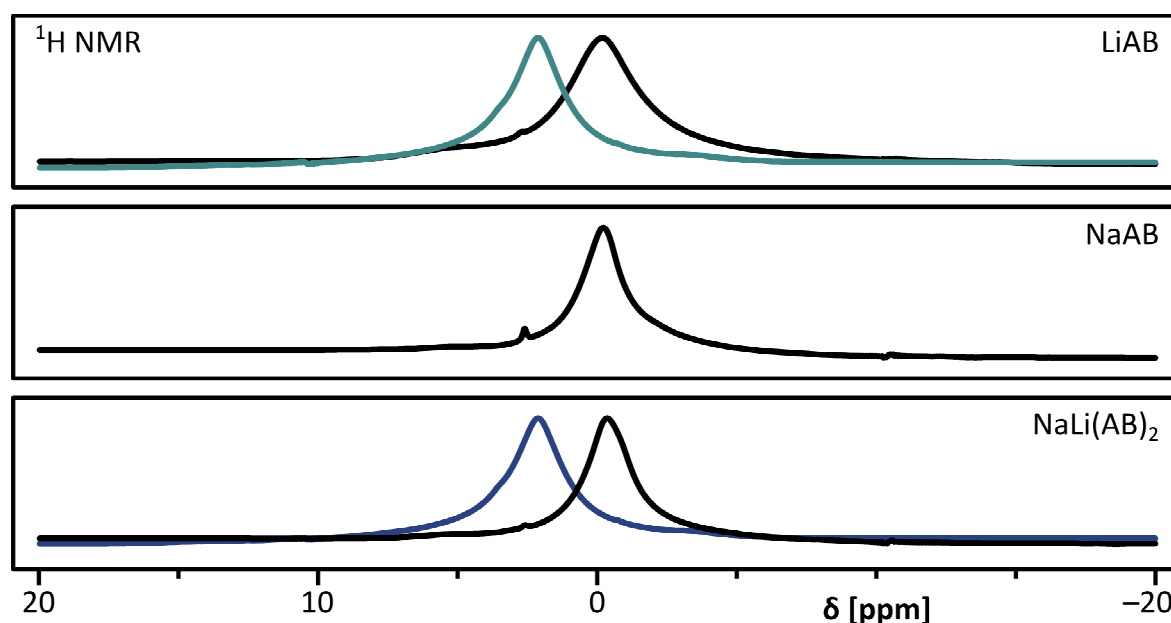
Okazuje się, że jest to jednocześnie szereg rosnącej temperatury topnienia próbek oraz szereg rosnącej temperatury rozkładu termicznego (przy małej prędkości ogrzewania, 1°/min) tych związków. Warto również zauważyć, że w tym szeregu rośnie również symetria grup przestrzennych, w jakich krystalizują badane związki.

Amidoborany litu, sodu i litowo-sodowy wykazują podobną wartość energii aktywacji przewodnictwa jonowego (Rysunek 104, Tabela 18). Jest ona porównywalna z wartością energii aktywacji przewodnictwa jonowego soli amonowych (120 kJ/mol)¹⁸⁵, pięciokrotnie większa od energii aktywacji przewodnictwa cieczy jonowych (około 30 kJ/mol)²⁰⁰ oraz trzykrotnie większa niż dla typowych przewodników litowych (około 50 kJ/mol)²⁰¹. Podobne wartości energii aktywacji wskazują na podobny mechanizm przewodnictwa. We wszystkich zbadanych amidoboranach metali alkalicznych za przewodnictwo mogą odpowiadać jony typu $[\text{MNH}_3]^+$ powstające w przegrupowaniu międzycząsteczkowym amidoboranów prowadzącym do faz Evansa¹⁶⁹.

Ogrzewanie amidoboranów do temperatury wydzielania amoniaku (około 50°C) wywołuje podobne zmiany we wszystkich badanych układach. Przesunięcie chemiczne w widmach ^{11}B NMR zmienia się z wartości około -20,5 ppm na wartość -22,5 ppm (Rysunek 105). W widmach protonowych przesunięcie chemiczne zmienia się z wartości około -0,2 ppm na +2,0 ppm (Rysunek 106). Zgodność zaobserwowanych zmian świadczy o podobnych przemianach chemicznych zachodzących we wszystkich badanych układach podczas wydzielania amoniaku.



Rysunek 105. Porównanie zmian w widmach ^{11}B NMR amidoboranów metali alkalicznych wywołanych ogrzaniem do 50°C (linie kolorowe) względem próbek nieogrzewanych (linie czarne).



Rysunek 106. Porównanie zmian w widmach ^1H NMR amidoboranów metali alkalicznych wywołanych ogrzaniem do 50°C (linie kolorowe) względem próbek nieogrzewanych (linie czarne).

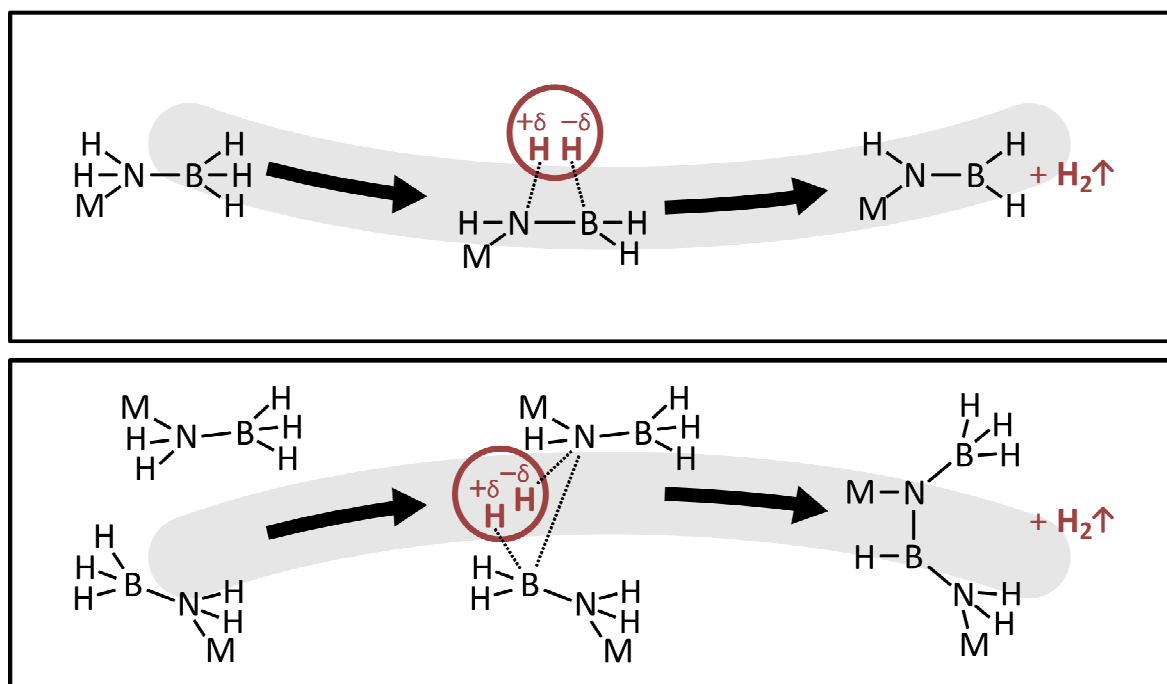
3.5.2. Wydzielanie wodoru

Badając stabilność termiczną oraz trwałość amidoboranów metali alkalicznych (Li, Na, Li-Na), zaobserwowałem, że ich rozkład zachodzi w sposób, którego nie można opisać jednym prostym równaniem reakcji. W układzie bieżą dwa niezależne od siebie procesy: wydzielanie wodoru oraz wydzielanie amoniaku.

Wodór jest wydzielany w reakcji zaproponowanej przez Xionga i współpracowników¹²⁵, a następnie przez Luedtke i Autrey'a¹²⁹. Reakcja polega na rekombinacji protonowego i wodorkowego atomu wodoru w cząsteczce NaAB z wytworzeniem cząsteczki H₂ (Rysunek 107).



W swojej publikacji Xiong i współpracownicy¹²⁵ nie zagłębili się w mechanizm wydzielania wodoru. Skupili się jedynie na opisanu obserwacji i zapisaniu empirycznego równania reakcji rozkładu. Luedtke i Autrey¹²⁹ zbadali proces rozkładu całego szeregu amidoboranów alkalicznych za pomocą metody ¹¹B NMR w ciele stałym. Korzystając z teoretycznych modeli rozkładu LiAB^{202,203}, zaproponowali dwucząsteczkowy mechanizm rozkładu amidoboranów, który kończy się desorpcją gazowego wodoru i powstaniem dimeru. Nie można jednak wykluczyć możliwości wytworzenia cząsteczki H₂ w wyniku przegrupowania pojedynczej grupy amidoboranowej. Bazując na pomiarach NMR w ciele stałym, nie można jednoznacznie określić ścieżki rozkładu. Poza opisaną tu ścieżką rozkładu istnieją też reakcje uboczne (Rozdziały 3.5.3.–3.5.5.).



Rysunek 107. Koncepcja mechanizmu wydzielania pierwszej cząsteczki wodoru z amidoboranów metali alkalicznych (Li, Na, Li-Na) polegająca na rekombinacji protonowych i wodorkowych atomów wodoru. Zaprezentowane dwie możliwe ścieżki: reakcja rekombinacji w obrębie jednej cząsteczki (na górze) oraz między dwiema cząsteczkami (na dole).

3.5.3. Wydzielanie amoniaku

Hipotetyczny mechanizm wydzielania amoniaku z amidoboranu sodu przedstawiłem w publikacji w 2009 roku¹²⁷. Zaproponowałem wówczas scenariusz zakładający przegrupowanie międzycząsteczkowe prowadzące do powstania formy jonowej $[\text{NaNH}_3]^+[\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3]^-$, która rozkłada się z wydzielaniem cząsteczki amoniaku i wytworzeniem związku $\text{Na}^+[\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3]^-$. Później zebrałem kolejne dowody potwierdzające ten scenariusz. Okazało się również, że pozostałe badane przeze mnie amidoborany metali alkalicznych (Li, Li-Na) ulegają rozkładowi według tego samego mechanizmu (Tabela 19, Rysunek 108).

Dowodem na przegrupowanie międzycząsteczkowe są skorelowane ze sobą temperaturowo wyniki pomiarów TGA/DSC oraz FTIR. Podczas badań termograwimetrycznych zaobserwowałem w temperaturze około 50°C endotermiczny proces bezpośrednio poprzedzający wydzielanie amoniaku. Jednocześnie w widmach absorpcyjnych w IR próbek amidoboranów ogrzanych do około 50°C zarejestrowałem zmiany zachodzące jedynie w zakresie drgań rozciągających NH. Świadczy to o zachodzeniu procesu powodującego zmiany w grupie NH_2 amidoboranów. Obniżenie szybkości ogrzewania próbki w pomiarze TGA pozwoliło mi ponadto na rozseparowanie procesów wydzielania wodoru i amoniaku w przypadku LiAB oraz NaAB.

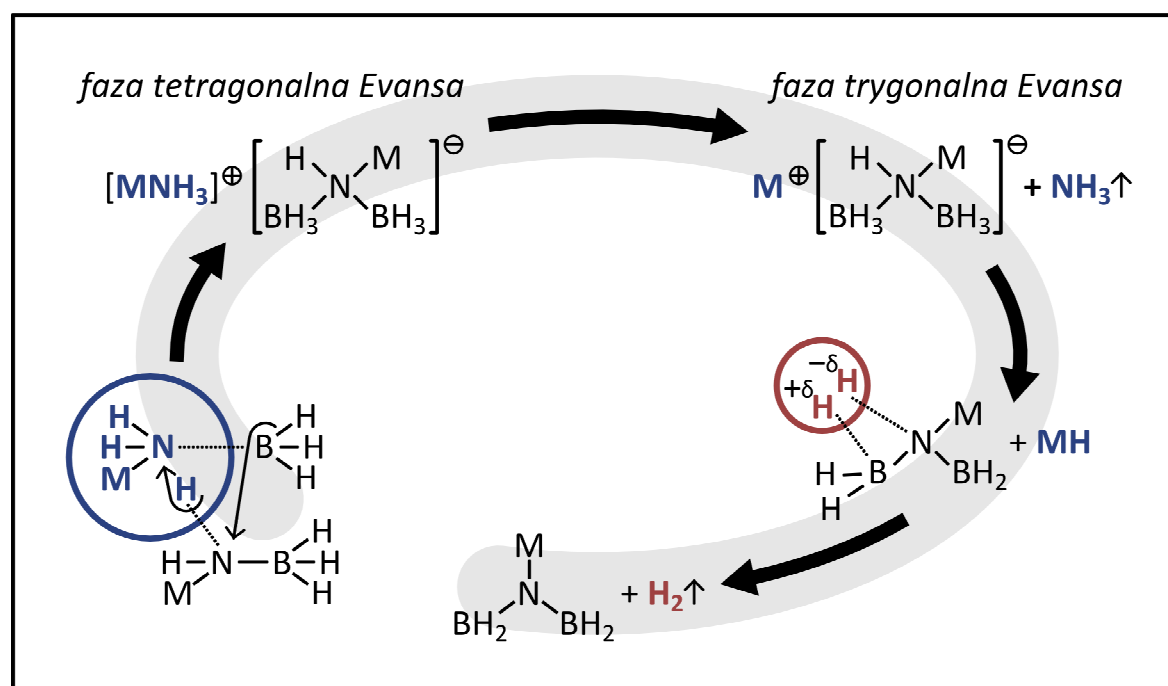
Podczas izotermicznych pomiarów EIS amidoboranów metali alkalicznych (Li, Na, Na-Li) w temperaturze wydzielania amoniaku obserwowałem początkowy wzrost przewodnictwa w czasie, a następnie – jego spadek. Świadczy to o powstawaniu formy o większym przewodnictwie jonowym (niż związek wyjściowy), która ulega potem rozkładowi do formy o niższym przewodnictwie. Amidoborany metali ulegają zatem transformacji do formy jonowej, a następnie wydzielają amoniak. Wartość przewodnictwa badanych próbek jest na poziomie przewodnictwa soli amonowych (gdzie nośnikiem ładunku jest jon NH_4^+)¹⁸⁵. W przypadku amidoboranów metali alkalicznych może to być kompleks $[\text{MNH}_3]^+$ zawierający atom metalu.

Dowodów na wydzielanie amoniaku zebrałem bardzo wiele. Wyniki analizy jakościowej produktów gazowych rozkładu amidoboranów jednoznacznie wskazują na wydzielanie wodoru i amoniaku w dwóch niezależnych procesach. Ponadto analiza składu pierwiastkowego próbek amidoboranów przed rozkładem i po rozkładzie termicznym świadczą o zmniejszaniu się zawartości wodoru i azotu wskutek ogrzewania.

Bardzo ważną przesłanką potwierdzającą proponowany mechanizm są późniejsze wyniki eksperymentów Evansa¹⁶⁹, który otrzymał i wyizolował związki o wzorach $\text{Na}^+[\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3]^-$ oraz $[\text{LiNH}_3]^+[\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3]^-$. W trakcie syntezy soli sodowej z borazanu i NaAB zaobserwował przegrupowanie, któremu towarzyszy wydzielanie amoniaku. Z kolei sól litowa rozkłada się z wydzielaniem amoniaku. Podczas badań XRD amidoboranów metali alkalicznych (Na, Li, Na-Li) ogrzanych do około 50°C zaobserwowałem obecność związków otrzymanych przez Evansa.

Tabela 19. Przestanki przemawiające za słusznością zaproponowanego mechanizmu wydzielania amoniaku w wyniku przegrupowania międzycząsteczkowego w amidoboranych metali.

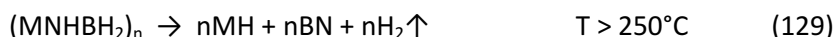
pomiar	warunki	przestanki potwierdzające mechanizm przegrupowania
TGA/MS/FTIR	1°C/min i 10°C/min	wydzielanie wodoru zanieczyszczonego amoniakiem
CEA	110°C	wydzielanie wodoru zanieczyszczonego amoniakiem
TGA/DSC	1°C/min	przegrupowanie, któremu nie towarzyszy spadek masy
FTIR	50°C i postarzanie	przegrupowanie w grupie NH ₂
XRD	50°C i postarzanie	tworzenie związku Evansa w wyniku przegrupowania
NMR	50°C	niewielkie zmiany w grupie BH ₃
TGA/DSC	1°C/min	wydzielanie H ₂ i NH ₃ to dwa niezależne procesy
EIS	izotermiczny	dwuetapowy proces wydzielania amoniaku
EIS	0,2°C/min	dwa niezależne procesy rozkładu
EIS	izotermiczny	tworzenie formy o większym przewodnictwie jonowym
EIS	izotermiczny	nośnikiem ładunku nie mogą być kationy metali
EIS	25°C	przewodnictwo jonowe na poziomie soli amonowych
NMR	roztwór 110°C	tworzenie się grup BH ₂
XRD	110°C	odtworzenie wodorku sodu
CEA	60°C	około 10–20% próbki ulega przegrupowaniu
XRD	50°C	niewielka część próbki ulega przegrupowaniu



Rysunek 108. Proponowany mechanizm wydzielania amoniaku z amidoboranu sodu poprzedzony przegrupowaniem międzycząsteczkowym i wytworzeniem pary jonowej $[MNH_3]^+[BH_3NH_2BH_3]^-$.

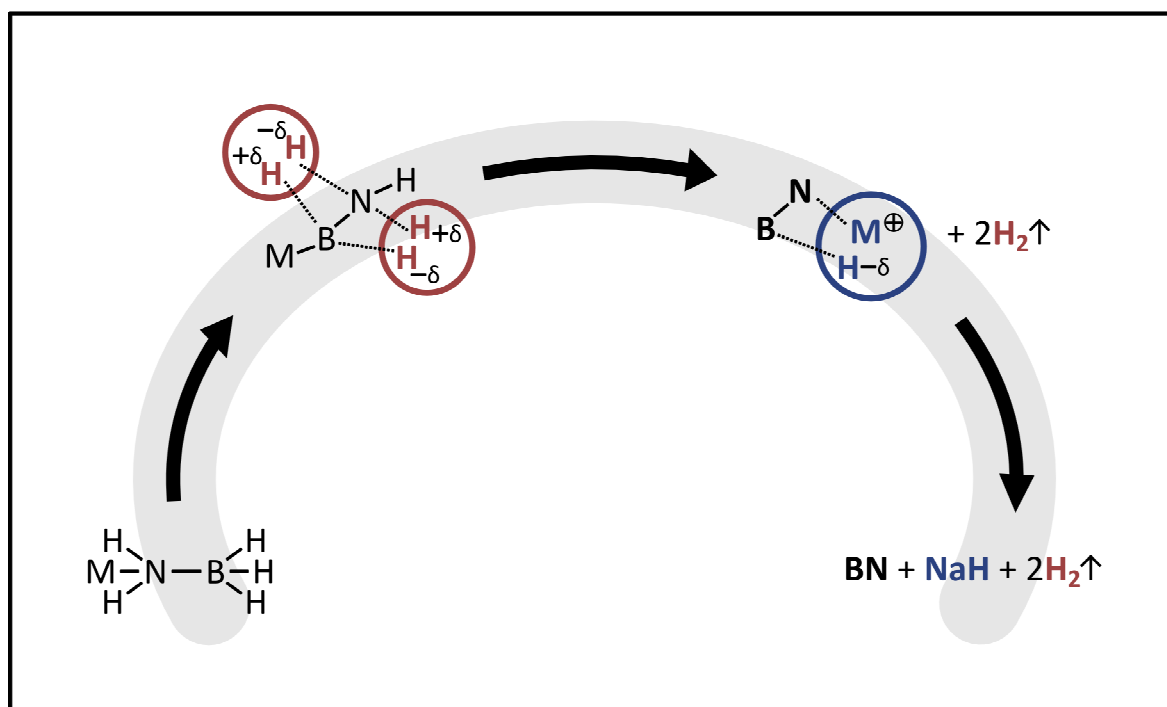
3.5.4. Powstawanie amorficznego azotku boru i wodorku metalu

Kolejny etap rozkładu amidoboranu sodu biegnący w temperaturze powyżej 110°C polega na dalszym odwodornianiu amorficznego, polimerycznego związku o wzorze $MNHBH_2$. Wodór jest wydzielany w reakcji polegającej na rekombinacji protonowego i wodorkowego atomu wodoru w łańcuchu polimerycznym. Zgodnie z badaniami Shimody i współpracowników^{128,139} oraz Xionga i współpracowników¹³⁰ podczas całkowitego rozkładu amidoboranów metali zachodzi odtwarzanie wodorku sodu i tworzenie amorficznego azotku boru:



Obserwacje te pomogły mi w interpretacji wyników eksperymentalnych. W produktach rozkładu każdego z badanych przeze mnie amidoboranów metali alkalicznych (Na, Li, Na-Li) zaobserwowałem obecność wodorku odpowiedniego metalu (produkty rozkładu w temperaturze 250°C były amorficzne za wyjątkiem obserwowanego wodorku metalu). Wytłumaczeniem obecności NaH w produktach rozkładu NaAB oraz NaLi(AB)₂ mogła być niepełna konwersja substratów podczas syntezy. Jednak zarejestrowanie sygnału LiH w produkcie rozkładu LiAB, który był syntezowany bez użycia LiH, było ostatecznym dowodem potwierdzającym słuszność mechanizmu zaproponowanego przez Shimodę i współpracowników (Rysunek 109)^{128,139}.

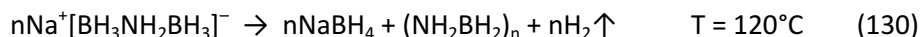
Bezsukutecznie podejmowano próby regeneracji rozłożonego amidoboranu sodu metodą nasycania próbki wodorem pod wysokim ciśnieniem¹²⁸, nie podejmowałem zatem prób regeneracji amidoboranów metali alkalicznych (Na, Li, Na-Li) gazowym wodorem.



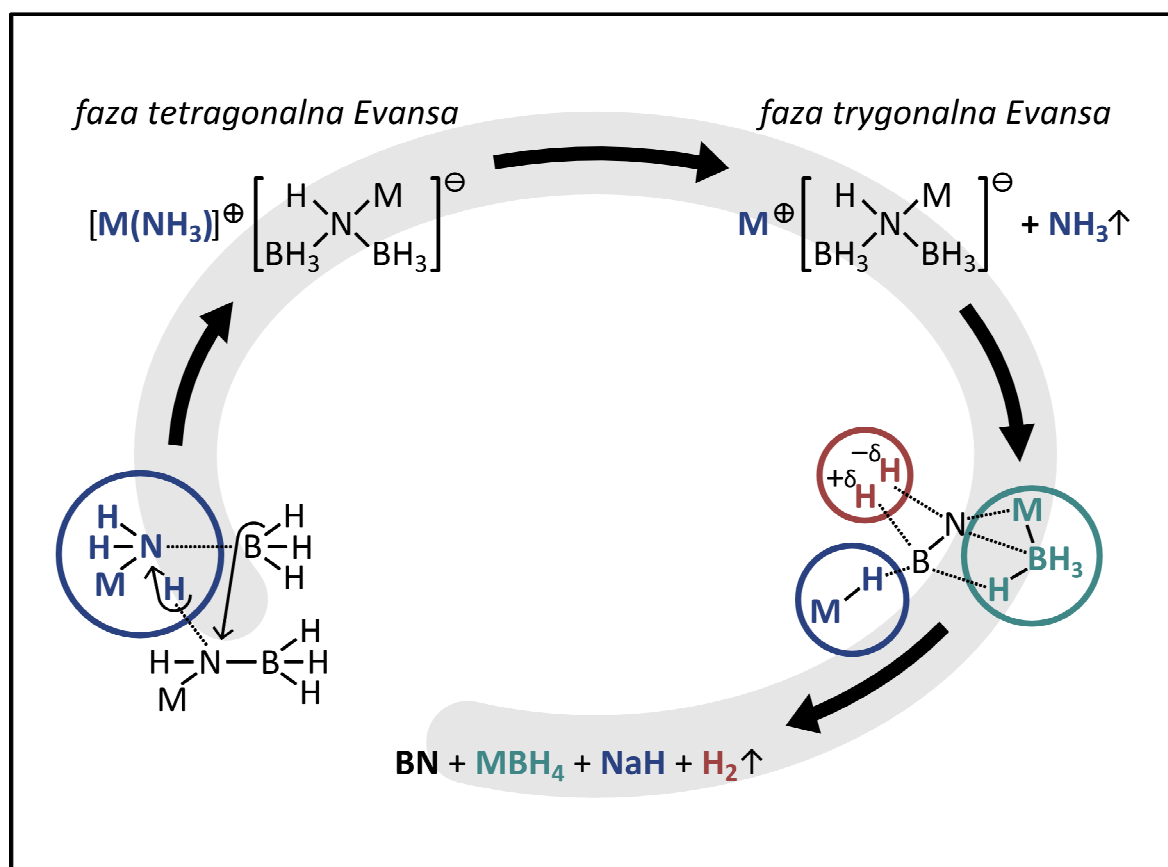
Rysunek 109. Mechanizm tworzenia azotku boru i wodorku metalu zaproponowany przez Shimodę i współpracowników^{128,139}.

3.5.5. Tworzenie borowodorków metali

Evans w swojej pracy doktorskiej opisał również proces rozkładu soli sodowej $\text{Na}^+[\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3]^-$. Wśród stałych produktów rozkładu zidentyfikował borowodorek sodu jako jedyną fazę krystaliczną. Zaproponował równanie reakcji opisującej rozkład fazy trygonalnej:



Podczas badań dotyczących amidoboranów metali alkalicznych (Na, Li, Na-Li) nie zidentyfikowałem borowodorku metalu w żadnej z badanych próbek. Jedynym pomiarem, w którym zaobserwowałem obecność grup borowodorkowych był pomiar ^{11}B NMR w deuterowanym THF dla próbki amidoboranu sodu ogrzanego do temperatury 55°C . Zarejestrowany kwintet $-43,643$ ppm (81 Hz) był bardzo słaby, jednak wyraźnie rozpoznawalny w widmie rezonansowym. Był to najprawdopodobniej borowodorek sodu, ponieważ w badanym układzie nie znajdowały się kationy innych metali. Nie wykryłem jednak krystalicznego borowodorku sodu w trakcie badań rentgenowskich. Świadczy to o małej zawartości NaBH_4 w produktach rozkładu NaAB. W świetle badań Evansa nie mogę jednak pominąć tej ubocznej ścieżki rozkładu, której ulega bardzo mała część tworzącej się trygonalnej fazy $\text{Na}^+[\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3]^-$ opisanej przez Evansa (Rysunek 110).



Rysunek 110. Mechanizm ubocznej reakcji rozkładu amidoboranu sodu prowadzącej do powstania borowodorku sodu.

3.6. Amidoboran itru [skrótowo: Y(AB)₃], wzór sumaryczny: Y(NH₂BH₃)₃

Poza badaniami amidoboranów metali alkalicznych wspólnie z mgr Radostiną Genovą podjąłem próbę syntezy amidoboranu itru. Naszym celem było otrzymanie pierwszego amidoboranu metalu na trzecim stopniu utlenienia. Mieliśmy nadzieję, że trójdonatni kation stworzy silne wiązanie z atomami azotu w grupach amidoboranowych, przez co zmniejszy się tendencja związku do wydzielania amoniaku w wyniku zachodzenia niekontrolowanych reakcji ubocznych. Badania rozpoczęliśmy wiosną 2008 roku, a wyniki opublikowaliśmy w *Journal of Alloys and Compounds* w 2010 roku¹⁶².



Rysunek 111. Zdjęcie świeżo otrzymanego amidoboranu itru w misie mielącej (po lewej) oraz próbki przechowywanej wewnątrz komory rękawicowej (po prawej).

3.6.1. Synteza

Syntezę prowadziliśmy techniką mielenia wysokoenergetycznego w ciele stałym, dzięki czemu mogliśmy uniknąć korzystania z rozpuszczalników organicznych, które mają tendencję do trwałego koordynowania kationów itru. Wypróbowaliśmy wiele ścieżek syntezy, lecz większość z nich okazała się nieskuteczna.

Próbowaliśmy otrzymać amidoboran itru w reakcji metatezy z amidoboranów litu i sodu oraz halogenków itru: YF₃ oraz YCl₃. Przeprowadziliśmy próby syntezy, stosując mieszaniny substratów we wszystkich możliwych kombinacjach. Stosowaliśmy różne długości mielenia. W większości przypadków otrzymany produkt był jednak amorficzny lub nie obserwowaliśmy zajścia reakcji.

Próbowaliśmy również przeprowadzić reakcję borazanu z wodorkiem itru, analogicznie do klasycznej metody syntezy amidoboranów. Niestety reakcja taka nie zachodzi. Przyczyną jest prawdopodobnie natura chemiczna wodorku itru, który w odróżnieniu od jonowych wodorków metali grup I i II jest wodorkiem międzywęzłowym. Aniony wodorkowe nie są zatem dostępne do reakcji z protonowymi atomami wodoru z cząsteczek borazanu.

Amidoboran itru otrzymaliśmy wyłącznie w reakcji amidoboranu litu (150 mg) z chlorkiem itru (264 mg) w stosunku molowym 1:1. Mielenie trwało w sumie 9 minut, a co trzy minuty robiliśmy 5-minutową przerwę w celu schłodzenia misy mielącej ciekłym azotem.

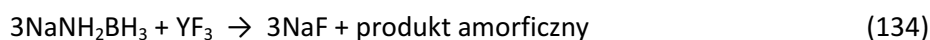
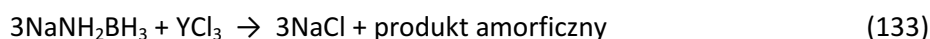
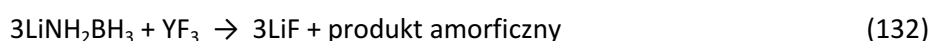


Otrzymany amidoboran itru to drobnoziarnisty proszek o lekko żółtej barwie (Rysunek 111). Produkt jest higroskopijny i gwałtownie reaguje z wodą – często dochodzi do samozapłonu.

W próbkach otrzymanego amidoboranu itru znajdował się również chlorek litu, jako drugi produkt reakcji metatezy. Próbowaliśmy bezskutecznie rozpuścić a później wykrystalizować amidoboran itru, używając bezwodnych rozpuszczalników organicznych (THF, acetonitryl). Próbowaliśmy również odmyć chlorek litu cieczami jonowymi. Wszelkie próby otrzymania amidoboranu itru w postaci czystej nie powiodły się, wobec czego zmuszeni byliśmy badać mieszaninę poreakcyjną. Chlorek litu nie wpływał jednak w żaden sposób na właściwości $\text{Y}(\text{AB})_3$ w aspekcie wydzielania gazowego wodoru.

Zbadaliśmy skład pierwiastkowy otrzymanej mieszaniny amidoboranu itru i chlorku litu oraz mieszaninę substratów (Tabela 20). W produkcie zaobserwowaliśmy niższą zawartość azotu w stosunku do składu mieszaniny substratów, podczas gdy zawartość wodoru praktycznie się nie zmieniła (różnice mieszczą się w granicy błędu). Świadczy to o niekontrolowanym procesie wydzielania amoniaku zachodzącym podczas syntezy, podobnie jak w przypadku amidoboranów metali alkalicznych.

W pozostałych reakcjach nie otrzymaliśmy amidoboranu itru. Jedynymi substancjami krystalicznymi w badanych próbkach były halogenki metali alkalicznych stanowiące produkt reakcji metatezy:



Otrzymane produkty miały inne właściwości fizykochemiczne od próbek amidoboranu itru otrzymywanych w reakcji 131.

Tabela 20. Porównanie wyników pomiaru składu pierwiastkowego amidoboranu itru z wartościami obliczonymi teoretycznie oraz wynikami dla mieszaniny substratów (3LiAB i YCl_3).

	substraty: $\text{YCl}_3 + 3\text{LiAB}$		Produkt: $\text{Y}(\text{AB})_3 + 3\text{LiCl}$	
	teoria	eksperyment	teoria	eksperyment
H	4,9%	5,2%	4,9%	5,5%
N	13,7%	14,4%	13,7%	13,1%
Cl	34,7%	29,9	34,7%	28,3%

3.6.2. Charakterystyka spektroskopowa i rentgenostrukturalna

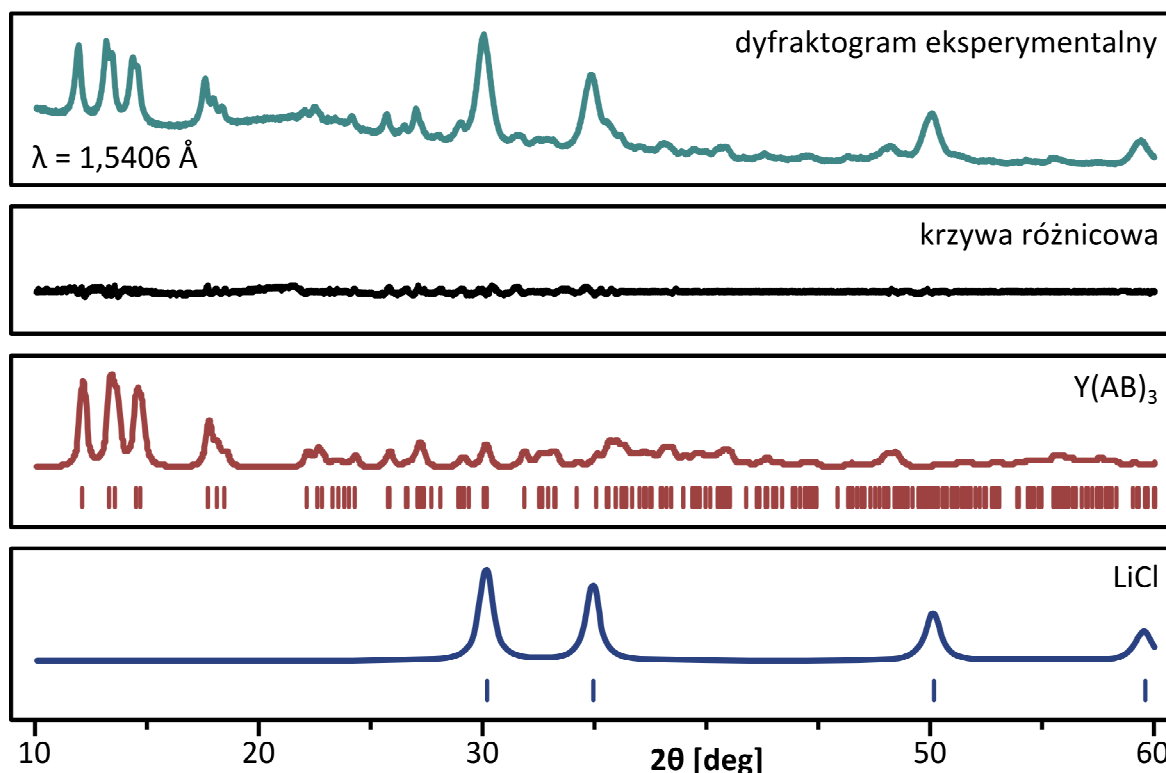
Próbki amidoboranu itru były krystaliczne. W dyfraktogramach $Y(AB)_3$ odkryliśmy dwie fazy krystaliczne. Jedną z nich był chlorek litu, czyli drugi produkt reakcji metatezy. Pozostałych refleksów nie byliśmy w stanie przypisać do żadnej znanej fazy krystalicznej (Rysunek 112).

Dr Armand Budzianowski zindeksował wszystkie refleksy z dyfraktogramu (poza refleksami chlorku litu) w grupie przestrzennej $C2/c$. Następnie podstawiał i udokładniał znaną strukturę $LiCl$ ($R_B = 0,063$), jednocześnie dopasowując metodą LeBaila parametry komórki elementarnej $Y(AB)_3$ ($C2/c$) do dyfraktogramu eksperymentalnego. Otrzymał bardzo dobre dopasowanie ($GOF = 1,37$).

Komórka elementarna amidoboranu itru zawiera 8 jednostek $Y(AB)_3$. Objętość każdej jednostki wynosi $191,6 \text{ \AA}^3$, czyli jedna grupa amidoboranowa zajmuje $63,9 \text{ \AA}^3$ (przy zaniedbaniu objętości jonów Y^{3+}). Jest to wartość porównywalna z objętościami grup $NH_2BH_3^-$ w kryształach $LiAB$ ($63,7 \text{ \AA}^3$) oraz $NaAB$ ($63,7 \text{ \AA}^3$), co potwierdza poprawność naszego rozwiązania (Tabela 21).

Tabela 21. Parametry komórki elementarnej amidoboranu itru, $C2/c$ (nr 15), $Z = 8$.

a	13,18902(63) Å	V	1533,19(13) Å ³
b	7,82233(38) Å	Z	8
c	14,874274(68) Å	objętość jednostki	191,6 Å ³

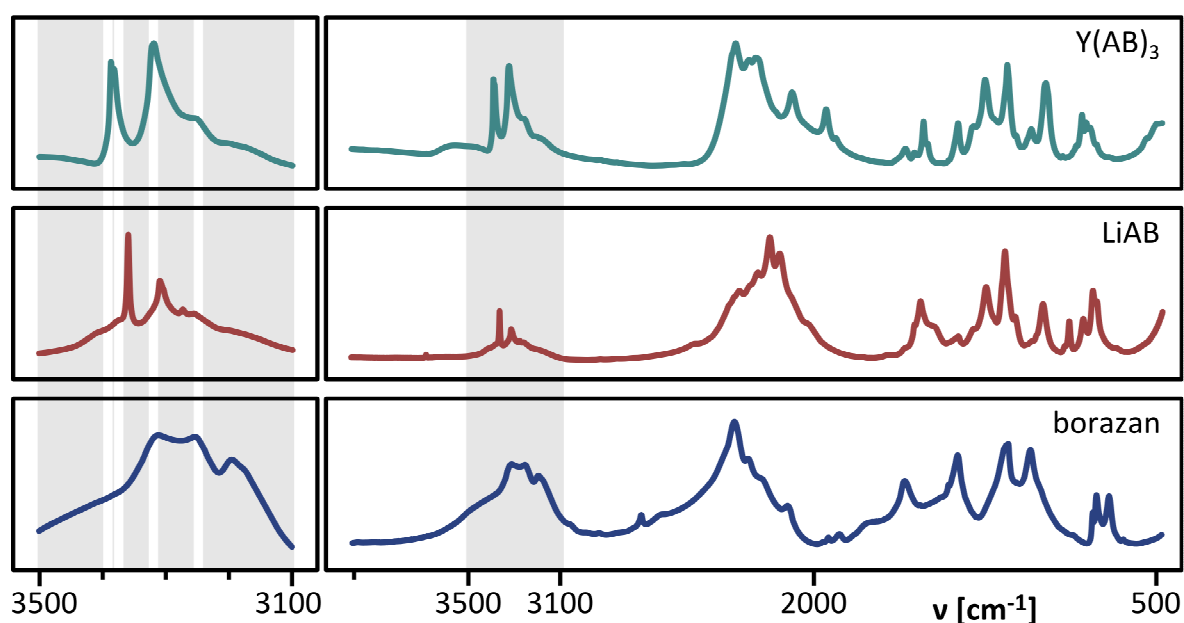


Rysunek 112. Wyniki pomiarów dyfrakcyjnych amidoboranu itru wykonanych przy długości fali $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$. Porównanie dyfraktogramu eksperymentalnego z dyfraktogramami teoretycznymi faz krystalicznych wykrytych w próbce. W środkowej sekcji – krzywa różnicowa.

Zarejestrowane widma absorpcyjne IR amidoboranu itru dały wiele informacji dotyczących jego struktury (Rysunek 113). Widmo $Y(AB)_3$ znacząco różni się od widma LiAB, co jest kolejnym dowodem udanej syntezy. Wygląd widma IR amidoboranu itru przypomina w swoim ogólnym zarysie widma innych znanych amidoboranów. Wyraźnie zarysowane są pasma NH i BH charakterystyczne dla tej rodziny związków.

W zakresie drgań rozciągających NH widmo IR amidoboranu itru zawiera dwa daleko położone pasma: 3387 cm^{-1} oraz 3375 cm^{-1} . Są one położone przy równie dużych liczbach falowych, co charakterystyczny tryplet w widmie IR amidoboranu sodu. Może to świadczyć o zajściu przegrupowania międzycząsteczkowego prowadzącego do formy jonowej, podobnie jak w przypadku NaAB i $NaLi(AB)_2$. Ewentualna obecność formy jonowej, obserwowanej w amidoboranach metali alkalicznych, może tłumaczyć niższą od teoretycznej zawartość azotu w świeżo otrzymanym amidoboranie itru.

W zakresie drgań BH pasma ciekawie się rozkładają. Jedna grupa pasm jest przesunięta w stronę większych liczb falowych w porównaniu z widmem IR LiAB. Są to pasma terminalne BH z grup nieoddziałujących z kationami itrowymi. Pojawiają się również dwa ostre pasma BH w zakresie niższych częstotliwości – pasma mostkowe BH–Y. Pasma mostkowe położone przy niskich liczbach falowych świadczą o silnym oddziaływaniu kationów itru z niektórymi grupami BH_3 w kryształach $Y(AB)_3$. Obecność pasm przy dużych liczbach falowych świadczy jednak o tym, że nie wszystkie grupy BH_3 oddziałują z kationami itru, które powinny być koordynowane głównie przez trzy atomy azotu grup amidoboranowych.

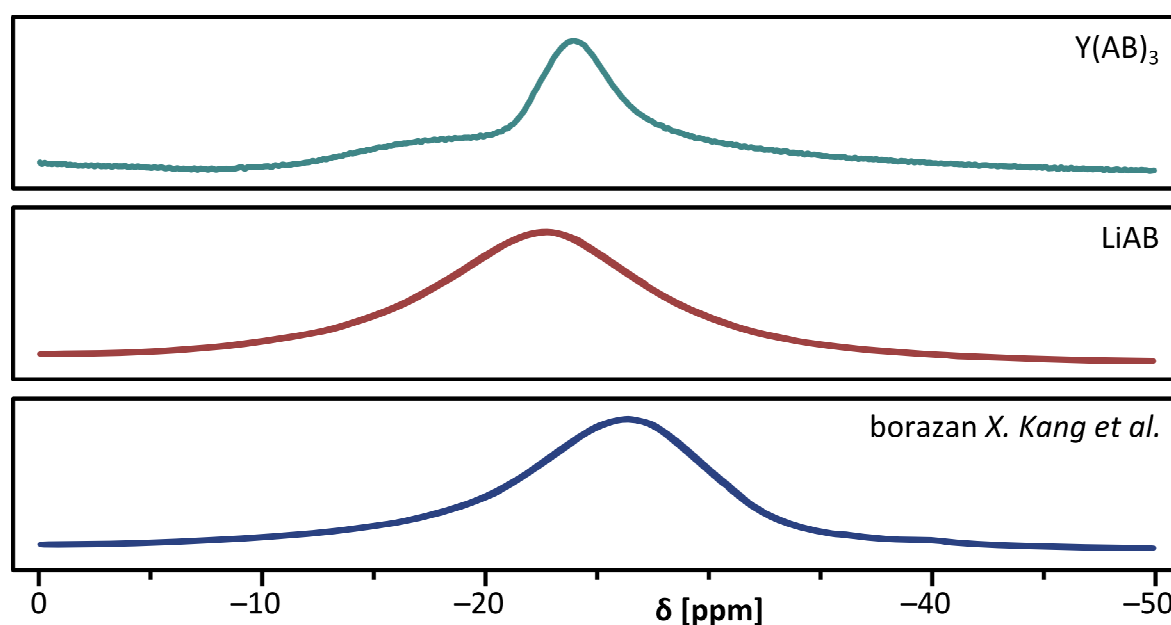


Rysunek 113. Porównanie widm absorpcyjnych w IR amidoboranu itru w mieszaninie z LiCl oraz amidoboranu litu. Dla porównania przedstawiono widmo IR borazanu. Z lewej strony na szarym polu – powiększony zakres drgań rozciągających NH ($3100\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$), białymi liniami zaznaczono pasma NH amidoboranu itru.

Przeprowadziłem również pomiary ^{11}B NMR dla amidoboranu itru w ciele stałym (Rysunek 114). W borowym widmie rezonansowym zaobserwowałem szeroki sygnał przy przesunięciu chemicznym $-23,8$ ppm, czyli w zakresie charakterystycznym dla grup BH_3 . Pomiary referencyjne przeprowadziłem dla substratu, czyli amidoboranu litu.

W wyniku syntezy amidoboranu itru z mieszaniny LiAB i YCl_3 otoczenie atomu boru w grupach amidoboranowych zmienia się. Sygnał ulega przesunięciu z wartości $-20,6$ ppm dla LiAB do $-23,8$ ppm dla Y(AB)_3 . Oznacza to, że ekranowanie atomów boru w amidoboranie itru jest większe niż w amidoboranie litu.

Widma rezonansowe Y(AB)_3 dodatkowo potwierdziły podobieństwo tego związku do amidoboranów metali alkalicznych (Na , Li , Na-Li). W widmach ^{11}B NMR wszystkich zbadanych amidoboranów sygnały występują w tym samym zakresie przesunięć chemicznych.

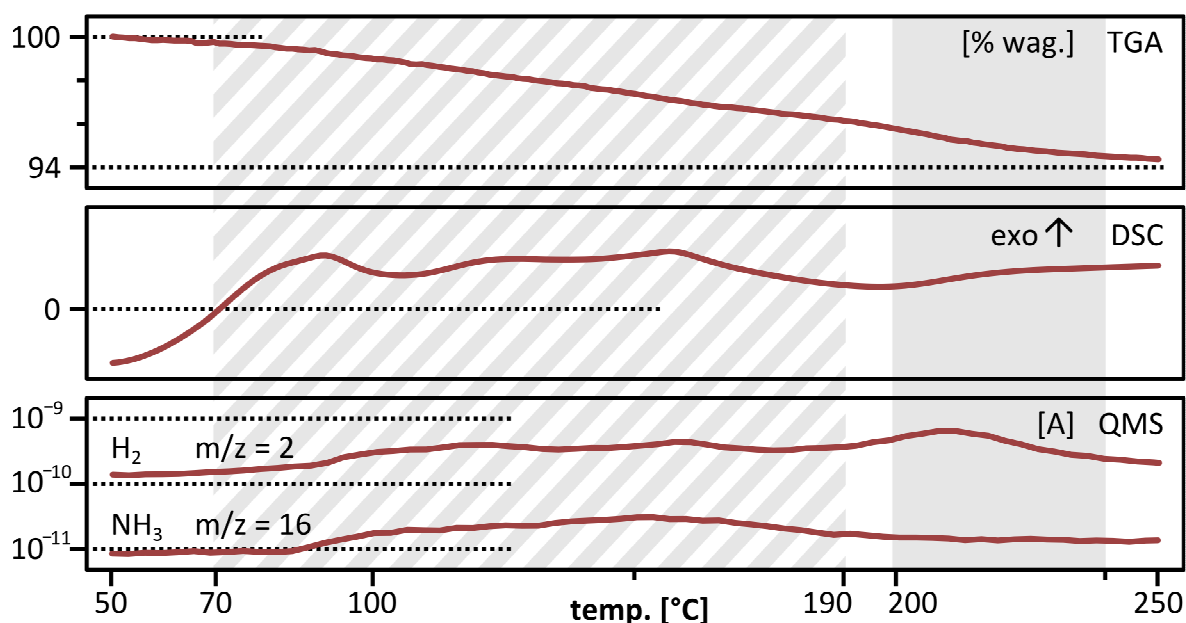


Rysunek 114. Porównanie widm rezonansowych ^{11}B NMR w ciele stałym amidoboranu itru z widmem substratu jego syntezy – amidoboranu litu. Dla porównania – widmo ^{11}B NMR borazanu¹³⁴.

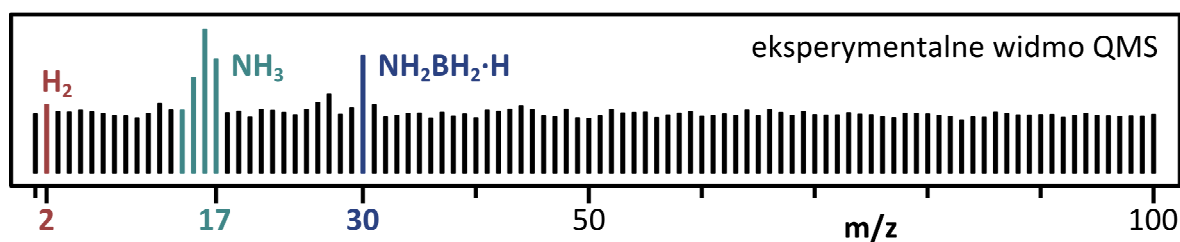
3.6.3. Rozkład termiczny z wydzielaniem amoniaku

Amidoboran itru rozkłada się w temperaturze powyżej 70°C (rysunek 115). Pod względem właściwości termicznych $Y(AB)_3$ bardzo różni się od amidoboranów metali alkalicznych (Na, Li, Na-Li), ponieważ pierwszy etap jego rozkładu przebiega w znacznie wyższych temperaturach (70–190°C)¹⁶². W tym zakresie masa próbki spada w sposób jednostajny w sumie o około 4%. Wydziela się wówczas wodór zanieczyszczony amoniakiem. W drugim etapie rozkładu (200–240°C) wydziela się czysty wodór. Całkowity ubytek masy to 5,5% (70–240°C). Jest to więcej niż można przewidzieć przy założeniu desorpcji 4 atomów wodoru z każdej grupy amidoboranej. Dodatkowy spadek masy można tłumaczyć desorpcją amoniaku.

Obecność amoniaku w desorbowanym gazie potwierdziłem metodą MS (Rysunek 116). W widmach MS są sygnały wodoru ($m/z = 2$), amoniaku ($m/z = 14, 15, 16, 17$) oraz protonowanego analogu etylenu: $NH_2BH_2 \cdot H^+$ ($m/z = 30$). Proces rozkładu $Y(AB)_3$ można ogólnie zapisać równaniem:



Rysunek 115. Rozkład termiczny amidoboranu itru w temperaturze do 250°C przy szybkości ogrzewania 10°C/min: sygnał termogravimetryczny (TGA) i kalorymetryczny (DSC) oraz profile QMS wydzielanego wodoru i amoniaku. Zakres temperatur wydzielania czystego wodoru został zaznaczony szarym polem, wodoru zanieczyszczonego amoniakiem – polem kreskowanym.

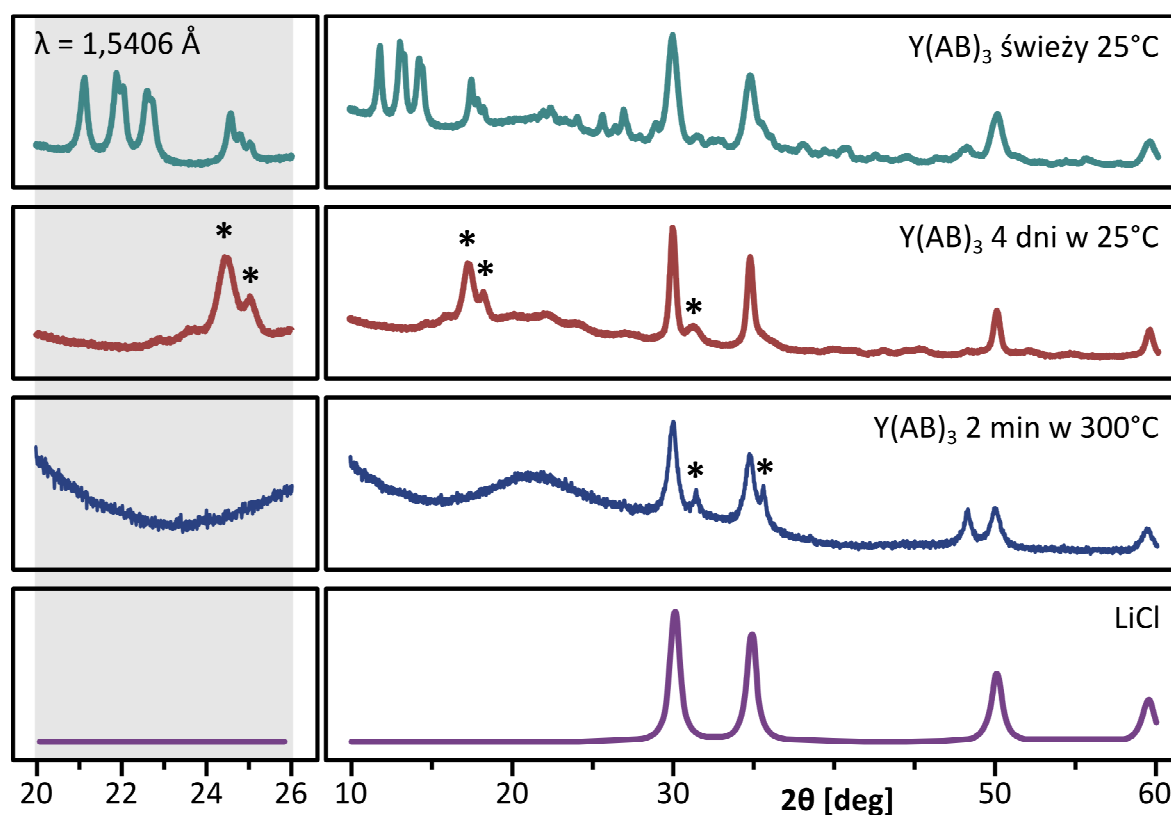


Rysunek 116. Wyniki analizy masowej składu gazu desorbowanego przez amidoboran itru podczas rozkładu termicznego. Przedstawiono widmo masowe zarejestrowane w temperaturze 150°C.

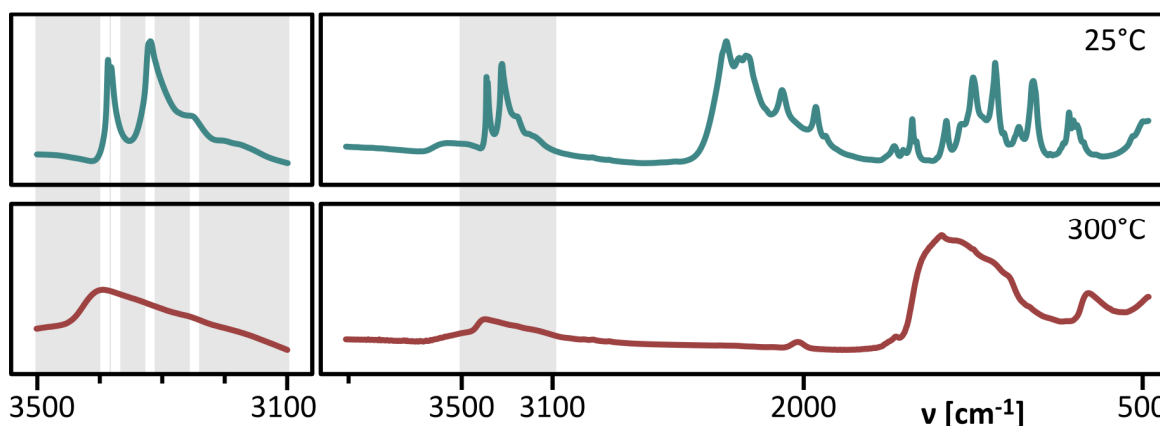
Zmiany w budowie krystalicznej $Y(AB)_3$ wywołane ogrzewaniem do 300°C są znaczne¹⁶². Zachodzi amorfizacja $Y(AB)_3$ spowodowana rozkładem termicznym, podobnie jak to miało miejsce w przypadku amidoboranów metali alkalicznych (Rysunek 117). W produkcie rozkładu obecny jest chlorek litu, który znajdował się w próbce od momentu syntezy. LiCl nie ulega żadnym przemianom krystalicznym ani rozkładowi termicznemu poniżej 300°C , wobec czego jego obecność w próbkach $Y(AB)_3$ podczas rozkładu termicznego nie wpływa na przebieg tego procesu.

W produkcie rozkładu pojawiły się dwa refleksy pochodzące od nieznanej fazy krystalicznej. Próba przypisania ich do znanych związków krystalicznych zawierających pierwiastki znajdujące się w próbce (Y, Li, B, N, H, Cl) nie powiodła się.

Produkty powstałe w wyniku przechowywania $Y(AB)_3$ w temperaturze pokojowej są podobne do produktów rozkładu termicznego w 300°C . Po zaledwie 4 dniach przechowywania w temperaturze 25°C amidoboran itru ulega amorfizacji, co świadczy o jego bardzo małej trwałości. W dyfraktogramie tej próbki znajdują się refleksy pochodzące od chlorku litu obecnego w próbkach $Y(AB)_3$. Pojawiają się również nowe refleksy pochodzące od nieznanej fazy krystalicznej. Nie jest to jednak ta sama nieznana faza krystaliczna, która pojawia się w wyniku rozkładu termicznego w 300°C . Lepsze zrozumienie chemii itru wymaga z pewnością dalszych badań.



Rysunek 117. Zestawienie dyfraktogramu świeżo otrzymanego amidoboranu itru w temperaturze pokojowej z dyfraktogramami próbek ogrzanych do 300°C oraz przechowywanych w 25°C . Dla porównania – dyfraktogram chlorku litu. Refleksy pochodzące od nieznanymi faz krystalicznych zostały zaznaczone gwiazdką (*).



Rysunek 118. Porównanie absorpcyjnych widm IR amidoboranu itru ogrzanego do 300°C (czerwony) oraz świeżo otrzymanego $Y(AB)_3$ w temperaturze pokojowej (zielony). Z lewej strony na szarym polu – powiększony zakres drgań rozciągających NH (3100–3500 cm^{-1}), białymi liniami zaznaczono pasma NH amidoboranu itru.

Rozkład termiczny amidoboranu itru powoduje wyraźne zmiany w jego widmach IR (Rysunek 118). Zanikają poszczególne pasma w zakresie drgań rozciągających NH, pozostawiając jedno szerokie, słabe pasmo. W zakresie drgań rozciągających BH pasma praktycznie w całości ulegają zanikowi. Świadczy to najprawdopodobniej o niemal całkowitej desorpcji wodoru z grup BH_3 oraz o obecności przynajmniej jednego atomu wodoru związanego z atomem azotu. W temperaturze 300°C najsilniejsze jest szerokie pasmo BN tworzącego się azotku boru lub związków złożonych typu Y–B–N.

3.6.4. Amidoboran itru – podsumowanie

Amidoboran itru wykazuje wiele podobieństw do amidoboranów metali alkalicznych (Na, Li, Na-Li), jeśli chodzi o właściwości fizykochemiczne. Z powodu znacznej nietrwałości kinetycznej amidoboranu itru (spontaniczny rozkład w ciągu zaledwie trzech dni od syntezy) jego synteza oraz późniejsza kompleksowa charakteryzacja nie były prostym zadaniem.

Wspólnie z Radostiłą Genovą zebraliśmy jednak dużo informacji o amidoboranie itru¹⁶². Wyniki rentgenowskich badań strukturalnych świadczą o udanej syntezie $Y(AB)_3$, mimo że nie udało się rozwiązać jego struktury krystalicznej. Zaobserwowaliśmy powstawanie nowej fazy krystalicznej o spodziewanej objętości komórki elementarnej. Ponadto wyniki badań FTIR oraz ^{11}B NMR potwierdziły obecność grup amidoboranowych w badanych próbkach, co stanowi pośredni dowód syntezy.

Nie przeprowadziliśmy tak kompleksowych badań rozkładu termicznego $Y(AB)_3$, jak to miało miejsce w przypadku amidoboranów metali alkalicznych. Przeprowadzone przez nas eksperymenty wskazują jednak na podobieństwo mechanizmu rozkładu $Y(AB)_3$ do mechanizmu rozkładu NaAB, LiAB, NaLi(AB)₂.

Podczas syntezy i ogrzewania amidoboranu itru zaobserwowaliśmy wydzielanie amoniaku, a w widmach IR amidoboranu itru pojawiają się pasma rozciągające NH położone przy dużych liczbach falowych. Świadczy to o możliwości tworzenia się formy jonowej analogicznej do związków otrzymanych przez Evansa¹⁶⁹. W wysokich temperaturach $Y(AB)_3$ ulega amorfizacji, a pasma NH i BH w jego widmach ulegają wypłaszczeniu, co świadczy o postępującym procesie wydzielania wodoru i amoniaku.

Rozkład termiczny $Y(AB)_3$ przebiega jednak w nieco inny sposób niż w przypadku amidoboranów metali alkalicznych. Obserwuje się długotrwały, jednostajny spadek masy. Sam proces rozkładu jest egzotermiczny. Amidoboran itru, podobnie jak NaAB, LiAB, $NaLi(AB)_2$, nie może być brany pod uwagę jako materiał do konstrukcji stałych magazynów wodoru, z uwagi na niekorzystną termodynamikę rozkładu oraz zanieczyszczenia wydzielanego wodoru.

PODSUMOWANIE

W trakcie studiów doktoranckich zajmowałem się syntezą oraz charakteryzacją fizykochemiczną amidoboranów wybranych metali w kontekście ich zdolności do magazynowania wodoru. Amidoborany to grupa związków chemicznych wykazująca wysoką zawartość wodoru oraz niską temperaturę jego desorpcji. W tych dwóch aspektach amidoborany metali spełniają wymogi stawiane stałym magazynom wodoru.

Podczas badań skupiłem się głównie na amidoboranach metali alkalicznych ze względu na dużą zawartość wodoru w stosunku do innych układów amidoboranowych. Poznałem dokładnie proces rozkładu amidoboranów litu i sodu i zaproponowałem dla nich mechanizm rozkładu tłumaczący obserwowane wydzielanie amoniaku.

Przeprowadziłem syntezę amidoboranu litowo-sodowego, jednego z pierwszych amidoboranów zawierających kationy dwóch metali. Ponadto, jest to jeden z nielicznych prostych nieorganicznych związków zawierających kationy litu i sodu w obrębie jednej fazy krystalicznej. Właściwości amidoboranu litowo-sodowego są zbliżone do właściwości wykazywanych przez amidoborany litu i sodu. Wspólnie z Radostiną Genową otrzymałem też amidoboran itru – pierwszy amidoboran metalu trójwartościowego. Jego charakterystyka wykazała podobieństwo do znanych amidoboranów metali alkalicznych.

Niestety żaden z badanych przeze mnie amidoboranów metali nie może zostać użyty jako stały magazyn wodoru do zasilania ogniw paliwowych ze względu na wydzielanie amoniaku w zakresie temperatur desorpcji wodoru. Wyniki mojej pracy pozwoliły na poznanie mechanizmu wydzielania amoniaku, co stanowi podstawę do prowadzenia dalszych badań, mających na celu wyeliminowanie zanieczyszczeń z desorbowanego wodoru.

Wyniki badań zostały opublikowane w 4 oryginalnych publikacjach naukowych oraz w jednej publikacji przeglądowej.

W trakcie badań skonstruowałem wspólnie z dr. Rafałem Jurczakowskim nowatorską komorę do prowadzenia badań impedancyjnych zaprojektowaną szczególnie dla reaktywnych próbek proszkowych. Konstrukcję nowatorskiej komory zgłosiliśmy do Urzędu Patentowego RP. Obecnie wynalazek znajduje się na etapie badania.

W przyszłości planuję dalsze prace nad związkami z rodziny amidoboranów. Podejmę próby syntezy kolejnych układów wydzielających wodór z nadzieją, że będzie on wolny od zanieczyszczeń. Zamierzam również rozpocząć badania dotyczące azotku boru, który jest produktem rozkładu amidoboranów metali.

LITERATURA CYTOWANA

-
- ¹ Materiały XXI Forum Ekonomicznego SmartGrid2020 w Krynicy, 8 września **2011** r.
- ² M. E. Dry, *Catalysis Today*, 71 (**2002**) 227.
- ³ R. B. Anderson, *Catalysis*, vol. IV, Reinhold, Nowy Jork, **1956**.
- ⁴ <http://sasol.com>, stan na czerwiec **2012**.
- ⁵ C. Bocheński, A. Bocheńska, *Motrol*, 10 (**2008**) 23.
- ⁶ *Wielka Encyklopedia Powszechna*, PWN, tom 2 (**1963**) 629.
- ⁷ <http://www.nicolascugnot.com>, stan na czerwiec **2012**.
- ⁸ <http://commons.wikimedia.org; File:FardierdeCugnot20050111.jpg>, stan na czerwiec **2012**.
- ⁹ <http://commons.wikimedia.org; File:EdisonElectricCar1913.jpg>, stan na czerwiec **2012**.
- ¹⁰ Materiały muzeum Carla Benza w Monachium, <http://www.automuseum-dr-carl-benz.de>, stan na czerwiec **2012**.
- ¹¹ http://media.ford.com/article_display.cfm?article_id=3359, stan na czerwiec **2012**.
- ¹² http://commons.wikimedia.org; File:Autofest_City_1886_Benz_Patent_Motorwagen.JPG
- ¹³ UW Pismo Uczelni, luty (**2012**) 52.
- ¹⁴ <http://commons.wikimedia.org; File:Ned.jpg>, stan na czerwiec **2012**.
- ¹⁵ <http://commons.wikimedia.org; File:Hybridsilver.JPG>, stan na czerwiec **2012**.
- ¹⁶ *Carbon forming initiative: Management of large feral herbivores (Camel) in the Australian rangelands draft methodology*, Australia Government, Departament of Climate Change and Energy Efficiency.
- ¹⁷ M. Granovskii, I. Dincer, M. A. Rosen, *International Journal of Hydrogen Energy*, 31 (**2006**) 337.
- ¹⁸ L. Schlapbach, A. Züttel, *Nature*, 414 (**2001**) 353.
- ¹⁹ A. Małek, M. Wendeker, *Ogniwa paliwowe typu PEM teoria i praktyka*, Politechnika Lubelska, Wydawnictwo-Drukarnia „Liber Duo” (**2010**).
- ²⁰ A. Szternberg, J. Hurek (**2006**); <http://www.inp.uni.opole.pl>
- ²¹ H. Berg, *Review of Polarography*, 54 (**2008**) 99.
- ²² W. F. Maier, *Angewandte Chemie – International Edition*, 50 (**2011**) 426.
- ²³ <http://www.webelements.com>, stan na czerwiec **2012**.
- ²⁴ M. R. Swain, *Fuel leak simulation*, University of Miami.
- ²⁵ Material Safety Data Sheet: Hydrogen, MSDS G-4, BOC GASES (**1996**).
- ²⁶ Material Safety Data Sheet: Gasoline, MSDS nr 9950, Hess Corporation (**1997**).

-
- ²⁷ Targets for Onboard Hydrogen Storage Systems for Light-Duty Vehicles, US Department of Energy Office of Energy Efficiency and Renewable Energy and The FreedomCAR and Fuel Partnership, (2009)
- ²⁸ F. A. Uribe, S. Gottesfeld and T. A. Zawodzinski Jr, *Journal of the Electrochemical Society*, 149 (2002) A193.
- ²⁹ N. Rajalakshmi, T. T. Jayanth and K. S. Dhathathreyan, *Fuel Cells*, 3 (2004) 177.
- ³⁰ Paul A. Lessing, *Low permeation liner for hydrogen gas storage tanks*, (2003).
- ³¹ T. Q. Hua, R. K. Ahluwalia, J.-K. Peng, M. Kromer, S. Lasher, K. McKenney, K. Law and J. Sinha, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (2011) 3037.
- ³² T. Q. Hua, R. K. Ahluwalia, J.-K. Peng, M. Kromer, S. Lasher, K. McKenney, K. Law, J. Sinha, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (2011) 3037.
- ³³ Z. Gołąb-Meyer, *Foton*, 101 (2008) 17.
- ³⁴ S. Tołłoczko, *Chemia Nieorganiczna*, Kraków 1948, s. 425–431.
- ³⁵ A. Wróblewski, *Wiedza i Życie*, 2 (2009) 63.
- ³⁶ A. Kalanidhi, *International Journal of Hydrogen Energy*, 13 (1988) 311.
- ³⁷ Z. Sosin, *Foton*, 102 (2008) 39–47.
- ³⁸ S. M. Aceves, F. Espinosa-Loza, E. Ledesma-Orozco, T. O. Ross, A. H. Weisberg, T. C. Brunner, O. Kircher, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 1219.
- ³⁹ Y. Oono, A. Sounai, M. Hori, *Journal of Power Sources*, 210 (2012) 366.
- ⁴⁰ B. Schmitz, U. Muller, N. Trukhan, M. Schubert, G. Ferey, M. Hirscher, *ChemPhysChem*, 9 (2008) 2181.
- ⁴¹ A. J. Churchard, E. Banach, A. Borgschulte, R. Caputo, J.-C. Chen, D. Clary, K. J. Fijałkowski, H. Geerlings, R. V. Genova, W. Grochala, T. Jaron, J. C. Juanes-Marcos, B. Kasemo, G. J. Kroes, I. Ljubic, N. Naujok, J. K. Nørskov, R. A. Olsen, F. Pendolino, A. Remhof, L. Romanszki, A. Tekin, T. Vegge, M. Zach, A. Züttel, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13 (2011) 16955.
- ⁴² A. Huczko, *Przemysł Chemiczny*, 81 (2002) 19–24.
- ⁴³ A. Züttel, *Naturwissenschaften*, 91 (2004) 157.
- ⁴⁴ M. Felderhoff, C. Weidenthaler, R. von Helmolt, U. Berle, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9 (2007) 2643.
- ⁴⁵ K. M. Thomas, *Catalysis Today*, 120 (2007) 389.
- ⁴⁶ A. Züttel, A. Remhof, A. Borgschulte, O. Friedrichs, *Philosophical Transactions Series A*, 368 (2010) 3329.
- ⁴⁷ L. J. Simpson, Overview of the DOE Hydrogen Sorption Center of Excellence, DOE Hydrogen Program 2010 Annual Progress Report (2011) 460.

-
- ⁴⁸ B. Buczek, L. Czepirski, *Inżynieria Chemiczna i Procesowa*, 24 (2003) 545–550.
- ⁴⁹ Z. Liu, L. Li, E. Iglesia, *Catalysis Letters*, 82 (2002) 175.
- ⁵⁰ W. Grochala, P. P. Edwards, *Chemical Reviews*, 104 (2004) 1283.
- ⁵¹ B. Bogdanović, M. Schwickardi, *Journal of Alloys and Compounds*, 353–354 (1997) 1.
- ⁵² F. D. Manchester, A. San-Martin, J. M. Pitre, *Journal of Phase Equilibria*, 15 (1994) 62.
- ⁵³ L. Schlapbach, J. P. Burger, *Journal de Physique Letters*, 43 (1982) L273.
- ⁵⁴ <http://metals.about.com/library/bl-palladium-chart.htm>, stan na czerwiec 2012.
- ⁵⁵ A. Czerwiński, I. Kiersztyn, M. Grdeń, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 7 (2003) 321.
- ⁵⁶ K. Hubkowska, M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 2344.
- ⁵⁷ A. Czerwiński, R. Marassi, S. Zapomni, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 316 (1991) 211.
- ⁵⁸ A. Czerwinski, R. Marassi, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 322 (1992) 373.
- ⁵⁹ A. Czerwinski, M. Grdeń, M. Łukaszewski, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 8 (2004) 411.
- ⁶⁰ E. Owczarek, T. Zakroczyński, *Acta Materialia*, 48 (2000) 3059.
- ⁶¹ T. Zakroczyński, J. Flis, N. Lukomski, J. Mańkowski, *Acta Materialia*, 49 (2001) 1929.
- ⁶² Z. Wolarek, T. Zakroczyński, *Acta Materialia*, 54 (2006) 1525.
- ⁶³ D. J. Lee, *Związła chemia nieorganiczna*, str. 108, 133, PWN, Warszawa 1997.
- ⁶⁴ F. A. Cotton, G. Wilkinson, P. L. Gaus, *Chemia nieorganiczna*, str. 154, 278, PWN, Warszawa (1995).
- ⁶⁵ M. Chaplin, *Water's hydrogen Bond strength*, London South Bank University.
- ⁶⁶ A. Bielański, *Chemia ogólna*, PWN, Warszawa (2002).
- ⁶⁷ M. D. Tissandier, K. A. Cowen, W. Y. Feng, E. Gundlach, M. H. Cohen, A. D. Earthart, J. V. Coe, *The Journal of Physical Chemistry A*, 102 (1998) 7787.
- ⁶⁸ F. E. Pinkerton, *Journal of Alloys and Compounds*, 400 (2005) 76.
- ⁶⁹ F. W. Bergstrom, W. Conrad Fernelius, *Chemistry of the alkali amides*, USA, (1932) 61.
- ⁷⁰ J. Graetz, J. J. Reilly, *Journal of Alloys and Compounds*, 424 (2006) 262.
- ⁷¹ A. Czerwiński, Z. Rogulski, J. Dłubak, A. Gumkowska, M. Karwowska, *Przemysł Chemiczny*, 88 (2009) 642.
- ⁷² Z. Rogulski, J. Dłubak, M. Karwowska, M. Krebs, E. Pytlik, M. Schmalz, A. Gumkowska, A. Czerwiński, *Journal of Power Sources*, 195 (2010) 7517.
- ⁷³ G. S. Nagarajan, J. W. Van Zee, *Journal of Power Sources*, 70 (1998) 173.
- ⁷⁴ P. Chen, Z. Xiong, J. Luo, J. Lin, K. L. Tan, *Nature*, 420 (2002) 302.
- ⁷⁵ R. W. Parry, D. R. Schultz, P. R. Girardot, *Journal of the American Chemical Society*, 80 (1958) 1.
- ⁷⁶ E. Wiberg, A. May, H Nöth, *Zeitschrift für Naturforschung*, 10b (1955) 239.

-
- ⁷⁷ C. R. Pulham, A. J. Downs, M. J. Goode, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, *Journal of the American Chemical Society*, 113 (1991) 5149.
- ⁷⁸ K. J. Fijałkowski, R. Jurczakowski, W. Koźminski, W. Grochala, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14 (2012) 5778.
- ⁷⁹ S. G. Shore, R. W. Parry, *Journal of the American Chemical Society*, 77 (1955) 6084.
- ⁸⁰ A. Stock, E. Kuss, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 56B (1923) 807.
- ⁸¹ A. Stock, E. Pohland, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 58 (1925) 657.
- ⁸² A. Stock, E. Pohland, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 59 (1926) 2213.
- ⁸³ H. I. Schlesinger, A. B. Burg, *Journal of the American Chemical Society*, 60 (1938) 290.
- ⁸⁴ G. Wolf, J. Baumann, F. Baitalow, F. P. Hoffmann, *Thermochimica Acta*, 343 (2000) 19.
- ⁸⁵ <http://www.braeunig.us/space/propel.htm>, stan na czerwiec 2012.
- ⁸⁶ W. T. Klooster, T. F. Koetzle, P. E. M. Siegbahn, T. B. Richardson, R. H. Crabtree, *Journal of the American Chemical Society*, 121 (1999) 6337.
- ⁸⁷ H. J. Hepp, F. P. Spessard, J. H. Randall, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 41 (1949) 2532.
- ⁸⁸ D. R. Shultz, R. W. Parry, *Journal of the American Chemical Society*, 80 (1958) 4.
- ⁸⁹ S. G. Schore, R. W. Parry, *Journal of the American Chemical Society*, 80 (1958) 8.
- ⁹⁰ S. G. Schore, R. W. Parry, *Journal of the American Chemical Society*, 80 (1958) 12.
- ⁹¹ R. W. Parry, S. G. Schore, *Journal of the American Chemical Society*, 80 (1958) 15.
- ⁹² S. G. Shore, P. R. Girardot, R. W. Parry, *Journal of the American Chemical Society*, 80 (1958) 20.
- ⁹³ M. Bowden, D. J. Heldebrant, A. Karkamkar, T. Proffen, G. K. Schenter, T. Autey, *Chemical Communications*, 46 (2010) 8564.
- ⁹⁴ S. G. Shore, K. W. Bøddeker, *Inorganic Chemistry*, 3 (1964) 914.
- ⁹⁵ M. E. Bowden, G. J. Gainsford, W. T. Robinson, *Australian Journal of Chemistry*, 60 (2007) 149.
- ⁹⁶ E. Mayer, *Inorganic Chemistry*, 12 (1973) 1954.
- ⁹⁷ M. G. Hu, J. M. van Paasschen, R. A. Geanangel, *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry*, 39 (1977) 2147.
- ⁹⁸ E. W. Hughes, *Journal of the American Chemical Society*, 78 (1956) 502.
- ⁹⁹ E. L. Lippert, W. N. Lipscomb, *Journal of the American Chemical Society*, 78 (1956) 503.
- ¹⁰⁰ C. F. Hoon, E. C. Reynhardt, *Journal of Physics C*, 16 (1983) 6129.
- ¹⁰¹ G. Wolf, J. C. van Miltenburg, U. Wolf, *Thermochimica Acta*, 317 (1998) 11.
- ¹⁰² J. B. Yang, J. Lamsal, Q. Cai, W. J. James, W. B. Yelon, *Applied Physics Letters*, 92 (2008) 091916.

-
- ¹⁰³ N. J. Hess, G. K. Schenter, M. R. Hartman, L. L. Daemen, T. Proffen, S. M. Kathmann, C. J. Mundy, M. Hartl, D. J. Heldebrant, A. C. Stowe, T. Autrey, *Journal of Physical Chemistry*, **113** (2009) 5723.
- ¹⁰⁴ M. G. Hu, R. A. Geanangel, W. W. Wendlandt, *Thermochimica Acta*, **23** (1978) 249.
- ¹⁰⁵ M. Bowden, T. Autrey, I. Brown, M. Ryan, *Current Applied Physics*, **8** (2008) 498.
- ¹⁰⁶ F. Baitalow, J. Baumann, G. Wolf, K. Jaenicke-Röbber, G. Leitner, *Thermochimica Acta*, **391** (2002) 159.
- ¹⁰⁷ J. Baumann, F. Baitalow, G. Wolf, *Thermochimica Acta*, **430** (2005) 9.
- ¹⁰⁸ A. Gutowska, L. Li, Y. Shin, C. M. Wang, X. S. Li, J. C. Linehan, R. S. Smith, B. D. Kay, B. Schmid, W. Shaw, M. Gutowski, T. Autrey, *Angewandte Chemie – International Edition*, **44** (2005) 3578.
- ¹⁰⁹ H. Dai, L. Gao, Y. Liang, X. Kang, P. Wang, *Journal of Power Sources*, **195** (2010) 307.
- ¹¹⁰ T. Umegaki, J. Yan, X. Zhang, H. Shioyama, N. Kuriyama, Q. Xu, *Journal of Power Sources*, **191** (2009) 209.
- ¹¹¹ A. C. Stowe, W. J. Shaw, J. C. Linehan, B. Schmid, T. Autrey, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **9** (2007) 1831.
- ¹¹² M. Bowden, T. Autrey, I. Brown, M. Ryan, *Current Applied Physics*, **8** (2008) 498.
- ¹¹³ P. M. Niedenzu, *Rozprawa doktorska pt. "Studies on polyboron hydride anions and ammine-borane"*, The Ohio State University, **1990**.
- ¹¹⁴ T. Salupo, *Rozprawa doktorska pt. "Preparation of ytterbium and europium borides from Yb(II) and Eu(II) boron hydride precursors"*, The Ohio State University, **1993**.
- ¹¹⁵ A. L. DeGraffenreid, *Rozprawa doktorska pt. "Studies on boron-nitrogen and boron-gadolinium compounds"*, The Ohio State University, **1995**.
- ¹¹⁶ A. G. Myers, B. H. Yang, H. Chen, J. L. Gleason, *Journal of the American Chemical Society*, **116** (1994) 9361.
- ¹¹⁷ A. Pross, L. Radom, *Tetrahedron*, **36** (1980) 673.
- ¹¹⁸ D. R. Armstrong, P. G. Perkins, G. T. Walker, *Journal of Molecular Structure – Teorchem*, **122** (1985) 189.
- ¹¹⁹ G. B. Fisher, J. C. Fuller, J. Harrison, C. T. Goralski, B. Singaram, *Tetrahedron Letters*, **34** (1993) 1091.
- ¹²⁰ B. Singaram, G. B. Fisher, J. C. Fuller, J. Harrison, C. T. Goralski, *patent amerykański* US.5466798 (1995)
- ¹²¹ J. M. Flanikien, C. C. Collins, M. Lanz, B. Singaram, *Organic Letters*, **1** (1999) 799.

-
- ¹²² L. Pasumansky, C. T. Goralski, B. Singaram, *Organic Process Research & Development*, 10 (2006) 959.
- ¹²³ A. G. Myers, B. H. Yang, D. J. Kopecki, *Tetrahedron Letters*, 37 (1996) 3623.
- ¹²⁴ H. V. K. Diyabalanage, R. P. Shrestha, T. A. Semelsberger, B. L. Scott, M. E. Bowden, B. L. Davis, A. K. Burrell, *Angewandte Chemie – International Edition*, 46 (2007) 8995.
- ¹²⁵ Z. Xiong, C. K. Yong, G. Wu, P. Chen, W. Shaw, A. Karkamkar, T. Autrey, M. O. Jones, S. R. Johnson, P. P. Edwards, W. I. F. David, *Nature Materials*, 7 (2008) 138.
- ¹²⁶ Y. S. Chua, P. Chen, G. Wu, Z. Xiong, *Chemical Communications*, 47 (2011) 5116.
- ¹²⁷ K. J. Fijałkowski, W. Grochala, *Journal of Material Chemistry*, 19 (2009) 2043.
- ¹²⁸ Z. Xiong, G. Wu, Y. S. Chua, J. Hu, T. He, W. Xu, P. Chen, *Energy & Environmental Science*, 1 (2008) 360.
- ¹²⁹ A. T. Luedtke, T. Autrey, *Inorganic Chemistry*, 49 (2010) 3905.
- ¹³⁰ K. Shimoda, Y. Zhang, T. Ichikawa, H. Miyaoka, Y. Kojima, *Journal of Materials Chemistry*, 21 (2011) 2609.
- ¹³¹ F. P. R. Sandra, U. B. Demirci, R. Chiriac, R. Moury, P. Miele, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (2011) 7423.
- ¹³² A. Ramzan, F. Silvearv, A. Blomqvist, R. H. Scheicher, S. Lebegue, R. Ahuja, *Physical Review B*, 79 (2009) 132102.
- ¹³³ Y. Zhang, K. Shimoda, T. Ichikawa, Y. Kojima, *Journal of Physical Chemistry C*, 114 (2010) 14662.
- ¹³⁴ X. Kang, Z. Fang, L. Kong, H. Cheng, X. Yao, G. Lu, P. Wang, *Advanced Materials*, 20 (2008) 2756.
- ¹³⁵ C. Wu, G. Wu, Z. Xiong, W. I. F. David, K. R. Ryan, M. O. Jones, P. P. Edwards, H. Chu, P. Chen, *Inorganic Chemistry*, 49 (2010) 4319.
- ¹³⁶ C. Wu, G. Wu, Z. Xiong, X. Han, H. Chu, T. He, P. Chen, *Chemistry of Materials*, 22 (2010) 3.
- ¹³⁷ K. R. Ryan, A. J. Ramirez-Cuesta, K. Refson, M. O. Jones, P. P. Edwards, W. I. F. David, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13 (2011) 12249.
- ¹³⁸ H. V. K. Diyabalanage, T. Nakagawa, R. P. Shrestha, T. A. Semelsberger, B. L. Davis, B. L. Scott, A. K. Burrell, W. I. F. David, K. R. Ryan, M. Owen Jones and P. P. Edwards, *Journal of the American Chemical Society*, 132 (2010) 11836.
- ¹³⁹ K. Shimoda, K. Doi, T. Nakagawa, Y. Zhang, H. Miyaoka, T. Ichikawa, M. Tansho, T. Shimizu, A. K. Burrell, Y. Kojima, *Journal of Physical Chemistry C*, 116 (2012) 5957–5964.
- ¹⁴⁰ R. Juza, H. Liedtke, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 290 (1957) 204.
- ¹⁴¹ G. Renaudin, S. Gomes, H. Hagemann, L. Keller, K. Yvon, *Journal of Alloys and Compounds*, 375 (2004) 98.

-
- ¹⁴² J. Spielmann, G. Jansen, H. Bandmann, S. Harder, *Angewandte Chemie – International Edition*, 47 (2008) 6290.
- ¹⁴³ H. Wu, W. Zhou, T. Yildirim, *Journal of the American Chemical Society*, 130 (2008) 14834.
- ¹⁴⁴ S. Harder, J. Brettar, *Angewandte Chemie – International Edition*, 45 (2006) 3474.
- ¹⁴⁵ J. Spielmann, S. Harder, *Journal of the American Chemical Society*, 131 (2009) 5064.
- ¹⁴⁶ Q. Zhang, C. Tang, C. Fang, F. Fang, D. Sun, L. Ouyang, M. Zhu, *Journal of Physical Chemistry C*, 114 (2010) 1709.
- ¹⁴⁷ S. S. Jalisatgi, J. Wu, M. F. Hawthorne, *raport naukowy: „Chemical hydrogen storage using aluminum ammonia-borane complexes”*, University of Missouri, 2009.
- ¹⁴⁸ M. F. Hawthorne, S. S. Jalisatgi, H. B. Lee, J. Wu, *raport naukowy: „Chemical hydrogen storage using aluminum ammonia-borane complexes”*, University of Missouri, 2010.
http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review10/st059_hawthorne_2010_p_web.pdf stan na czerwiec 2012.
- ¹⁴⁹ M. F. Hawthorne, S. S. Jalisatgi, A. V. Safronov, H. B. Lee, J. Wu, *raport naukowy: „Chemical hydrogen storage using polyhedral borane anions and aluminum-ammonia-borane complexes”*, University of Missouri, 2010.
- ¹⁵⁰ H. Wu, W. Zhou, F. E. Pinkerton, M. S. Meyer, Q. Yao, S. Gadipelli, T. J. Udovic, T. Yildirim, J. J. Rush, *Chemical Communications*, 47 (2011) 4102.
- ¹⁵¹ X. Kang, J. Luo, Q. Zhang, P. Wang, *Dalton Transactions*, 40 (2011) 3799.
- ¹⁵² K. J. Fijałkowski, R. V. Genova, Y. Filinchuk, A. Budzianowski, M. Derzsi, T. Jaroń, P. J. Leszczyński, W. Grochala, *Dalton Transactions*, 40 (2011) 4407.
- ¹⁵³ X. Kang, J. Luo, P. Wang, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (2012) 4259.
- ¹⁵⁴ J. M. Hoy, *Praca magisterska pt. “Syntheses of aluminum amidotrihydroborate compounds and ammonia triborane as potential hydrogen storage materials”*, The Ohio State University, 2010.
- ¹⁵⁵ S. Haider, *Rozprawa doktorska pt. “Borazane (H₃BNH₃) based hydrogen storage materials”*, Queen Mary, University of London, 2005.
- ¹⁵⁶ X. D. Kang, L. P. Ma, Z. Z. Fang, L. L. Gao, J. H. Luo, S. C. Wang and P. Wang, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11 (2009) 2507.
- ¹⁵⁷ J. Spielmann, M. Bolte and S. Harder, *Chemical Communications*, (2009) 6934.
- ¹⁵⁸ J. Spielmann, D. F. J. Piesik and S. Harder, *Chemistry–A European Journal*, 16 (2010) 8307.
- ¹⁵⁹ J. Spielmann, D. Piesik, B. Wittkamp, G. Jansen, S. Harder, *Chemical Communications*, (2009) 3455.
- ¹⁶⁰ T. D. Forster, H. M. Tuononen, M. Parvez, R. Roesler, *Journal of the American Chemical Society*, 131 (2009) 6689.

- ¹⁶¹ T. He, J. Wang, Z. Chen, A. Wu, G. Wu, J. Yin, H. Chu, Z. Xiong, T. Zhang, P. Chen, *Journal of Materials Chemistry*, 22 (2012) 7478.
- ¹⁶² R. V. Genova, K. J. Fijałkowski, A. Budzianowski, W. Grochala, *Journal of Alloys and Compounds*, 499 (2010) 144.
- ¹⁶³ Y. S. Chua, G. Wu, Z. Xiong, T. He, P. Chen, *Chemistry of Materials*, 21 (2009) 4899–4904.
- ¹⁶⁴ Y. S. Chua, H. Wu, W. Zhou, T. J. Udovic, G. Wu, Z. Xiong, M. W. Wong, P. Chen, *Inorganic Chemistry*, 51 (2012) 1599.
- ¹⁶⁵ W. Li, G. Wu, Y. Chua, Y. P. Feng, P. Chen, *Inorganic Chemistry*, 51 (2012), 76.
- ¹⁶⁶ Y. S. Chua, G. Wu, Z. Xiong, A. Karkamkar, J. Guo, M. Jian, M. W. Wong, T. Autrey, P. Chen, *Chemical Communications*, 46 (2010) 5752.
- ¹⁶⁷ J. Luo, X. Kang, Z. Fang, P. Wang, *Dalton Transactions*, 40 (2011) 6469.
- ¹⁶⁸ G. Xia, X. Yu, Y. Guo, Z. Wu, C. Yang, H. Liu, S. Dou, *Chemistry–A European Journal*, 16 (2010) 3763.
- ¹⁶⁹ I. C. Evans, *Rozprawa doktorska pt. "Metallated derivatives of ammonia borane with a view to their potential as hydrogen storage materials"*, University of Birmingham, 2011.
- ¹⁷⁰ A. Stock, E. Pohland, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 59 (1926) 2210.
- ¹⁷¹ D. R. Ketchum, A. L. DeGraffenried, P. M. Niedenzu, S. G. Shore, *Journal of Materials Research*, 14 (1999) 1934.
- ¹⁷² W. H. Balmain, *Journal fur Praktische Chemie*, 27 (1842) 442.
- ¹⁷³ Z. Pan, H. Sun, Y. Zhang, C. Chen, *Physical Review Letters*, 102 (2009) 055503.
- ¹⁷⁴ Chwilowe awarie zdarzały się sporadycznie, a poziom tlenu wewnątrz komory nie wzrósł nigdy powyżej 800 ppm (to jest ponad 250 razy mniejszy udział tlenu w porównaniu z powietrzem atmosferycznym).
- ¹⁷⁵ T. Jaroń, W. Grochala, *Dalton Transactions*, 39 (2010) 160.
- ¹⁷⁶ S. L. James, C. J. Adams, C. Bolm, D. Braga, P. Collier, T. Friscic, F. Grepioni, K. D. M. Harris, G. Hyett, W. Jones, A. Krebs, J. Mack, L. Maini, A. G. Orpen, I. P. Parkin, W. C. Shearouse, J. W. Steed, D. C. Waddell, *Chemical Society Reviews*, 41 (2012) 413.
- ¹⁷⁷ E. E. Barsoukov, J.R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*, Wiley-Interscience, Jon Wiley&Sons, Inc, New Jersey (2005).
- ¹⁷⁸ K.S. Cole, R.H. Cole, *Journal of Chemical Physics*, 9 (1941) 341.
- ¹⁷⁹ A. Budzianowski, K. J. Fijałkowski, W. Grochala, *praca w przygotowaniu* (2012).
- ¹⁸⁰ Amidoboran sodu (NaNH_2BH_3) oraz wszystkie inne znane amidoborany metali, są związkami o naturze jonowej (a nie cząsteczkowej), jednak dla przejrzystości wywodu to związki typu $[\text{MNH}_3]^+[\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3]^-$ oraz $\text{M}^+[\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3]^-$ (sole Evansa) będę nazywał „formami jonowymi”.

-
- ¹⁸¹ <http://www.nist.gov>, stan na czerwiec **2012**.
- ¹⁸² Niezależne wydzielanie wodoru i amoniaku zostało zaobserwowane dla wielu związków amidoboranowych: NaAB, Ref. 130, 133; LiAB, Ref. 135; Sr(AB)₂, Ref. 146.
- ¹⁸³ J. Jamnik, *Solid State Physics*, 157 (**2003**) 19.
- ¹⁸⁴ R. Gerhardt, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 55 (**1994**) 1491.
- ¹⁸⁵ R. H. Chen, Y. C. Chen, C. S. Shern, T. Fukami, *Solid State Ionics*, 180 (**2009**) 356.
- ¹⁸⁶ S. M. Lee, X. Kang, P. Wang, H. Cheng, Y. H. Lee, *ChemPhysChem*, 10 (**2009**) 1825.
- ¹⁸⁷ M. H. Sorby, H. W. Brinks, A. Fossdal, K. Thorshaug and B. C. Hauback, *Journal of Alloys and Compounds*, 415 (**2006**) 284.
- ¹⁸⁸ L. Jeloica, J. Zhang, F. Cuevas, M. Latroche and P. Raybaud, *Journal of Physical Chemistry C*, 112 (**2008**) 18598.
- ¹⁸⁹ F.H.Wang, Y. F. Liu, M. X. Gao, K. Luo, H. G. Pan and Q. D. Wang, *Journal of Physical Chemistry C*, 113 (**2009**) 7978.
- ¹⁹⁰ E. A. Nickels, M.O. Jones, W. I. F. David, S.R. Johnson, R. L. Lowton, M. Sommariva and P. P. Edwards, *Angewandte Chemie – International Edition*, 47 (**2008**) 2817.
- ¹⁹¹ H. Hagemann, M. Longhini, J. W. Kaminski, T. A. Wesolowski, R. Cerny, N. Penin, M. H. Sørby, B. C. Hauback, G. Severa and C. M. Jensen, *Journal of Physical Chemistry A*, 112 (**2008**) 7551.
- ¹⁹² Y. Filinchuk, D. Chernyshov and V. Dmitriev, *Zeitschrift für Kristallographie*, 223 (**2008**) 649.
- ¹⁹³ A. Boulif and D. Louer, *Journal of Applied Crystallography*, 37 (**2004**) 724.
- ¹⁹⁴ V. Favre-Nicolin and R. Cerny, *Journal of Applied Crystallography*, 35 (**2002**) 734.
- ¹⁹⁵ A. Spek, *Acta Crystallographica Section A*, 46 (**1990**) C34.
- ¹⁹⁶ H. I. Schlesinger, D. M. Ritter, A. B. Burg, *Journal of the American Chemical Society*, 60 (**1938**) 2297.
- ¹⁹⁷ S. H. Bauer, *Chemical Reviews*, 31 (**1942**) 43.
- ¹⁹⁸ S. R. Daly, B. J. Bellott, D. Y. Kim, G. S. Girolami, *Journal of the American Chemical Society*, 132 (**2010**) 7254.
- ¹⁹⁹ P. B. Macedo, C. T. Moynihan, R. Bose, *Physics and Chemistry of Glasses*, 13 (**1972**) 171.
- ²⁰⁰ T. E. Sutto, H. C. De Long, P. C. Trulove, *Zeitschrift für Naturforschung*, 57a (**2002**) 839.
- ²⁰¹ V. Thangadurai, W. Weppner, *Ionics*, 8 (**2002**) 281.
- ²⁰² D. Y. Kim, N. J. Singh, H. M. Lee, K. S. Kim, *Chemistry—A European Journal*, 15 (**2009**) 5598.
- ²⁰³ T. B. Lee, M. L. McKee, *Inorganic Chemistry*, 48 (**2009**) 7564.

DODATEK A

Tabele danych spektroskopowych i rentgenowskich

Tabela A1. Lista pasm absorpcyjnych IR amidoboranu sodu

Tabela A2. Lista pasm absorpcyjnych IR amidoboranu litu

Tabela A3. Lista pasm absorpcyjnych IR amidoboranu litowo-sodowego

Tabela A4. Lista pasm absorpcyjnych IR amidoboranu itru

Tabela A5. Wartości przesunięć chemicznych ^{11}B NMR i ^1H NMR (THF- d_8) amidoboranu sodu

Tabela A6. Wartości przesunięć chemicznych ^{11}B NMR i ^1H NMR (ciało stałe) amidoboranów metali

Tabela A7. Spis refleksów dyfrakcyjnych amidoboranu itru

Tabela A8. Lista pasm absorpcyjnych IR amidoboranów metali badanych przez inne grupy

Tabela A9. Porównanie stałych sieciowych DADB i borazanu

Tabela A10. Porównanie stałych sieciowych amidoboranów metali alkalicznych

Tabela A11. Porównanie stałych sieciowych amidoboranów metali ziem alkalicznych

Tabela A12. Porównanie stałych sieciowych amidoboranów metali alkalicznych

Tabela A1. Pasma absorpcyjne IR amidoboranu sodu poddanego eksperymentom stabilności termicznej oraz trwałości. Dla porównania – pasma IR borazanu¹⁰⁹ oraz pozostałych zbadanych związków amidoboranowych: LiAB, NaAB i NaLi(AB)₂.

pasma	świeży/RT			NaAB						
	borazan	LiAB	NaLi(AB) ₂	świeży/RT	7d/-35°C	150d/-35°C	1h/47°C	165d/RT	9h/64°C	2m/110°C
v(NH)				3393 vw 3380 vw 3369 vw	3369 m	3370 m 3351 vw	3369 m	3352 w	3380 vw 3365 w	3365 w
	3311 vs 3253 vs 3196 s	3310 w 3273 vw 3251 vw 3185 sh	3303 m 3256 w 3215 sh 3180 sh	3329 vw 3303 m 3256 w 3200 vw	3329 vw 3303 m 3256 w 3200 sh	3329 w 3303 m 3256 w 3199 vw	3329 m 3303 s 3256 m 3200 sh	3303 vw 3256 vw	3303 w 3256 vw	
v(BH)	2347 vs 2289 s 2118 m	2515 sh 2326 m 2280 sh 2245 s 2194 vs 2152 s 2035 sh	2355 sh 2328 s 2275 sh 2202 vs 2140 sh 2025 sh	2340 s 2289 s 2224 s 2120 sh 2065 sh	2380 sh 2326 s 2280 sh 2208 vs 2174 vs 2110 s 2067 s	2360 sh 2337 s 2282 s 2225 vs 2197 vs 2180 vs 2120 sh 2065 sh	2324 s 2280 sh 2205 sh 2175 vs 2110 s 2068 s	2340 sh 2280 sh 2202 vs 2093 s	2209 vs	2197 s 2100 sh
v(BN)	1363 s	1381 w	1382 m	1448 vs 1385 m	1453 s 1382 s	1454 s 1391 s	1431 w 1384 w	1401 vs 1380 sh	1449 vs 1380 sh	1448 vs 1380 sh
δ(NH)	1611 m	1605 sh 1570 w 1544 m 1495 sh	1609 vw 1557 w 1539 w 1505 vw	1608 w 1532 s	1611 w 1558 w	1606 w 1557 w	1611 w 1557 w	1600 sh 1530 sh	1605 sh 1536 m	1600 sh 1530 sh
δ(BH)	1163 vs 1067 s	1315 sh 1261 s 1180 vs 1165 sh 1135 m 1065 sh 1016m	1315 sh 1245 sh 1199 vs 1185 sh 1177 sh 1130 w 1071 m 1055 sh 1014 m	1317 m 1260 sh 1232 m 1198 vs 1173 s 1129 w 1074 w 999 w	1261 m 1240 m 1198 s 1183 vs 1132 m 1072 w 998 m	1260 sh 1234 s 1198 s 1173 vs 1134 m 1072 m 996 w	1259 s 1239 s 1199 s 1183 vs 1133 m 1073 w 1056 w 999 w	1315 m 1240 sh 1195 sh 1165 vs 1165 vs 1130 sh 1075 sh 1002 m	1238 m 1195 sh 1165 vs 1165 vs 1130 sh 1075 sh 997 m	1230 sh 1168 m 1168 m 1168 m 1168 m 1168 m 1000 w
inne		920 vw 902 w 842 w 800 m 784 m	915 vw 895 w 865 sh 834 m 806 m	922 vw 901 w 880 vw 837 w 797 w 742 w	921 w 901 m 830 w 744 m	921 vw 900 w 830 w 796 vw 742 m	921 w 901 m 830 w 744 m	873 vw 824 vw 728 m	900 w 838 w 717 m	879 vw 793 w 739 w

Tabela A2. Pasma absorpcyjne IR amidoboranu litu poddanego eksperymentom stabilności termicznej oraz trwałości. Dla porównania – pasma IR borazanu¹⁰⁹ oraz pozostałych zbadanych związków amidoboranowych: LiAB, NaAB i NaLi(AB)₂.

pasmo	świeży/RT			LiAB					
	borazan	NaAB	NaLi(AB) ₂	świeży/RT	30d/-35°C	30d/RT	150d-35°C	2h/47°C	150d/RT 2m/110°C
v(NH)	3393 vw 3380 vw 3369 vw 3329 vw 3311 vs 3253 vs 3196 s	3354 w 3303 m 3256 w 3200 vw 3180 sh	3370 sh 3359 m 3310 w 3273 vw 3251 vw 3185 sh	3370 sh 3359 m 3310 w 3273 vw 3251 vw 3185 sh	3370 sh 3360 m 3310 w 3273 vw 3250 vw 3185 sh	3360 m 3315 sh 3310 m 3251 w 3196 w	3359 m 3315 sh 3308 m 3275 sh 3251 w 3185 sh	3374 vw 3359 w 3310 m 3273 m 3250 sh	3310 vw 3250 sh
v(BH)	2347 vs 2289 s 2118 m 2065 sh	2340 s 2289 s 2224 s 2120 sh 2025 sh	2355 sh 2328 s 2275 sh 2202 vs 2140 sh 2025 sh	2515 sh 2326 m 2280 sh 2245 s 2194 vs 2152 s 2035 sh	2515 sh 2360 sh 2324 m 2280 sh 2245 s 2196 vs 2152 s 2035 sh	2515 sh 2360 sh 2324 m 2280 sh 2246 s 2196 vs 2152 s 2035 sh	2515 sh 2360 sh 2333 vs 2281 s 2246 s 2194 vs 2150 vs 2035 sh	2340 sh 2330 s 2280 sh 2244 s 2194 vs 2151 vs 2035 sh	2340 sh 2280 sh 2245 vs 2195 sh 2110 sh
v(BN)	1448 vs 1363 s	1385 m 1382 m	1382 m	1381 w 1381 w 1379 w	1381 w 1381 w 1379 w	1380 s 1380 m	1400 vs 1401 vs	1400 vs 1401 vs	
δ(NH)	1611 m 1532 s 1505 vw	1608 w 1557 w 1539 w 1505 vw	1609 vw 1557 w 1539 w 1505 vw	1605 sh 1570 w 1544 m 1495 sh	1605 sh 1570 w 1544 m 1495 sh	1610 sh 1570 w 1544 m 1490 sh	1607 w 1571 w 1544 m 1475 vw	1606 w 1570 sh 1544 m	1605 sh 1570 m 1537 m 1480 sh
δ(BH)	1163 vs 1067 s 999 w	1317 m 1260 sh 1232 m 1198 vs 1173 s 1129 w 1074 w 1055 sh 1014 m	1315 sh 1245 sh 1199 vs 1185 sh 1177 sh 1130 w 1071 m 1055 sh 1014 m	1315 sh 1261 s 1180 vs 1165 sh 1135 m 1065 sh 1016m	1315 sh 1261 s 1180 vs 1165 sh 1135 m 1065 sh 1016m	1320 sh 1261 s 1180 vs 1165 sh 1135 m 1065 sh 1045 sh 1016m	1315 sh 1261 s 1262 s 1179 vs 1165 sh 1136 w 1066 m 1015 m	1315 sh 1262 s 1179 vs 1165 sh 1136 w 1066 m 1015 m	1315 s 1259 s 1164 vs 1164 vs 1045 m 1024 m 1011 m
inne	922 vw 901 w 880 vw 837 w 797 w 742 w	915 vw 895 w 865 sh 834 m 806 m	920 vw 902 w 842 w 800 m 784 m	920 vw 903 w 842 w 801 m 784 m	921 vw 903 w 843 w 801 m 784 m	921vw 902 w 842 w 799 m 783 m	921 vw 902 w 843 w 800 m 783 m	829 w 754 m	840 w 749 m

Tabela A4. Pasma absorpcyjne IR amidoboranu itru poddanego eksperymentom stabilności termicznej. Dla porównania – pasma IR borazanu¹⁰⁹ oraz pozostałych zbadanych związków amidoboranowych: LiAB, NaAB i NaLi(AB)₂.

pasma	świeży/RT				Y(AB) ₃		
	borazan	LiAB	NaAB	NaLi(AB) ₂	substraty	świeży/RT	2m/300°C
v(NH)			3393 vw 3380 vw 3369 vw			3389 s 3387 s	3393w
		3370 sh 3359 m		3354 w	3360 s		
			3329 vw			3319 s	
	3311 vs	3310 w	3303 m	3303 m	3310 s		
	3253 vs	3273 vw	3256 w	3256 w	3251 w	3257 sh	3255sh
		3251 vw	3200 vw	3215 sh	3200 sh	3203 sh	
	3196 s	3185 sh		3180 sh	3176 sh	3176 sh	3184sh
v(BH)		2515 sh			2518 sh		
				2355 sh	2372 sh		
	2347 vs	2326 m	2340 s	2328 s	2328 m	2341s	
	2289 s	2280 sh	2289 s	2275 sh	2280 sh	2284m	
		2245 s	2224 s	2202 vs	2245 m	2255m	
		2194 vs			2194 s		
	2118 m	2152 s	2120 sh	2140 sh	2151 s	2098s	
		2035 sh	2065 sh	2025 sh	2033 sh		2030m
						1951s	
						1908sh	
v(BN)			1448 vs		1467 vw		
	1363 s	1381 w	1385 m	1382 m	1379 s	1381m	1405s
δ(NH)	1611 m	1605 sh	1608 w	1609 vw	1604 w	1608w	1603w
		1570 w		1557 w	1571 sh	1570w	
		1544 m	1532 s	1539 w	1544 m	1530m	
		1495 sh		1505 vw	1505 vw		
δ(BH)		1315 sh	1317 m	1315 sh			
		1261 s	1260 sh		1262 s	1264s	1267sh
			1232 m	1245 sh			
			1198 vs	1199 vs			1190sh
		1180 vs		1185 sh	1179 vs	1169s	
	1163 vs	1165 sh	1173 s	1177 sh			
		1135 m	1129 w	1130 w	1135 sh		1115sh
	1067 s	1065 sh	1074 w	1071 m	1063 w	1065m	
				1055 sh			
		1016m	999 w	1014 m	1016 s	1002s	1017sh
inne		920 vw	922 vw	915 vw	922 sh	929vw	
		902 w	901 w	895 w	902 s		
			880 vw	865 sh			
		842 w	837 w	834 m	843 m	846m	
		800 m	797 w	806 m	801 s	812m	
		784 m	742 w		783 s	783sh	765m

Tabela A5. Wartości przesunięć chemicznych z widm ^{11}B NMR oraz ^1H NMR w THF- d_8 amidoboranu sodu (przechowywanego w temperaturze pokojowej oraz ogrzanego do 55°C) oraz borazanu i wodorku sodu.

borazan		^1H NMR		^{11}B NMR		
25°C		δ [ppm]	1J (H,E) [Hz]		δ [ppm]	1J (B,H) [Hz]
BH ₃	qua	1,413	94	qua	-20,383	95
BH ₄	qua	–	–	qui	–	–
NH ₃	sin	3,988	37		NA	NA

NaH		^1H NMR		^{11}B NMR		
25°C		δ [ppm]	1J (H,E) [Hz]		δ [ppm]	1J (H,B) [Hz]
NaH	sin	1,729	NA		NA	NA

NaAB		^1H NMR		^{11}B NMR		
25°C		δ [ppm]	1J (H,E) [Hz]		δ [ppm]	1J (B,H) [Hz]
BH ₂	qua	–	–	tri	-6,687	98
BH ₃	qua	1,484	85	qua	-20,094	86
BH ₄	qua	–	–	qui	–	–
NH ₂	sin	0,673	20		NA	NA

NaAB		^1H NMR		^{11}B NMR		
55°C		δ [ppm]	1J (H,E) [Hz]		δ [ppm]	1J (B,H) [Hz]
BH ₂	qua	1,244	85	tri	-24,483	83
BH ₂	–	–	–	tri	-19,230	91
BH ₃	qua	1,553	83	qua	-21,343	84
BH ₄	qua	-0,545	81	qui	-43,643	81
NH ₂	sin	0,443	–		NA	NA
NH ₃	sin	-1,007	–		NA	NA

Tabela A6. Wartości przesunięć chemicznych z widm ^{11}B NMR oraz ^1H NMR w ciele stałym dla amidoboratów metali alkalicznych przechowywanego w temperaturze 25°C oraz ogrzanych do 50°C .

	NaAB		LiAB		NaLi(AB) ₂		Y(AB) ₃
	25°C	50°C	25°C	50°C	25°C	50°C	25°C
^{11}B NMR	-20,5 ppm +21,0 ppm	-21,5 ppm +20,0 ppm	-20,6 ppm +29,5 ppm	-22,4 ppm +27,0 ppm	-20,7 ppm +24,0 ppm	-22,4 ppm +26,2 ppm	-23,8 ppm –
^1H NMR	-0,2 ppm +2,6 ppm +5 ppm (sh)	brak danych brak danych brak danych	-0,2 ppm – +3 ppm (sh)	-2,1 ppm – +3 ppm (sh)	-0,5 ppm +0,2 ppm +5 ppm (sh)	-2,2 ppm – +4 ppm (sh)	brak danych brak danych brak danych

Tabela A7. Parametry proszkowego dyfraktogramu amidoboranu itru: wartości indeksów hkl poszczególnych refleksów, ich względna intensywność, oraz położenie wyznaczone eksperymentalnie oraz teoretycznie dla długości fali $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$.

h	k	l	intensywność	2θ [deg] eksperyment	2θ [deg] teoretyczny
0	0	2	91,9	11,90	11,90
1	1	0	100,0	13,13	13,15
2	0	0	82,5	13,42	13,43
1	-1	-1	93,4	14,33	14,32
1	1	1	86,3	14,54	14,56
1	-1	-2	63,0	17,58	17,58
1	1	2	61,0	17,96	17,96
2	0	2	44,0	18,36	18,36
1	-1	-3	35,2	22,04	22,04
1	1	3	51,7	22,50	22,50
3	1	1	61,1	24,16	24,19
0	2	2	49,3	25,72	25,72
3	-1	-2	85,8	25,76	25,75
2	2	0	41,7	26,49	26,48
2	0	-4	39,0	27,03	27,03
0	2	3	66,4	29,05	29,06
2	2	3	56,9	32,48	32,47
1	-1	-5	47,4	32,64	32,65
4	2	0	39,6	35,61	35,60
5	-1	-1	51,2	36,20	36,20
3	-3	-2	44,5	41,78	41,79
3	3	2	13,0	42,32	42,32
3	-1	-6	32,7	42,69	42,70
0	4	2	55,0	48,08	48,07
4	-4	-2	33,4	55,74	55,74

Tabela A8. Wybrane pasma absorpcyjne IR borazanu¹⁰⁹ oraz amidoboranów: litu¹¹⁷, sodu¹¹⁷, potasu¹¹⁷, wapnia¹²⁷, iterbu¹¹⁶ i europu¹¹⁶.

pasmo	borazan	LiAB	NaAB	KAB	Ca(AB) ₂ ·(THF) ₂	Yb(AB) ₂	Eu(AB) ₂
v(NH)	3311 vs	3359 m 3310 vs	3369 m 3317 vs 3303 m	3504 m 3346 vs 3299 m	2977,7 2879,6	3371 vw	3366 w 3317 w
	3253 vs 3196 s	3273 m 3246 sh	3254 sh			813 w	
v(BH)	2347 vs	2510 sh 2349 vs 2325 vs	2359 sh 2329 vs	2332 sh	2196,7 2146,2	2334 w,br	2281 m,br
	2289 s	2281 vs 2246 vs	2278 vs 2210 vs	2250 vs		2235 m,sh	
	2118 m	2194 vs 2153 vs	2175 vs 2115 vs 2071 vs 2037 sh	2182 vs 2169 vs 2123 vs 2081 vs 2021 vs		2189 s 2136 s 2131 w,sh	2184 s,br 2036 m,br

Tabela 9. Porównanie parametrów komórki elementarnej *diammoniate of diborane* (*I4/mcm*)⁹⁵ oraz borazanu w odmianie niskotemperaturowej (*Pmn2₁*)⁸⁸ i wysokotemperaturowej (*I4mmm*)⁹⁷. Długości wiązań N–H około 0,85 Å są zapewne zaniżone, z uwagi na trudności w oznaczeniu położenia atomów wodoru metodami rentgenowskimi.

	DADB	borazan (LT)	Borazan (HT)
grupa przestrzenna	<i>I4/mcm</i> (nr 140)	<i>Pmn2₁</i> (nr 31)	<i>I4mm</i> (nr 107)
układ	tetragonalny	rombowy	tetragonalny
temperatura pomiaru	298 K	200 K	298 K
a	10,7210(7) Å	5,395(2) Å	5,2630(4) Å
b	10,7210(7) Å	4,887(2) Å	5,2630(4) Å
c	9,2406(7) Å	4,986(2) Å	5,0504(8) Å
$\alpha = \beta = \gamma$	90°	90°	90°
V	1062,11(3) Å ³	131,5(16) Å ³	138,89(1) Å ³
Z	8	2	2
wiązanie B–N	1,597 Å	1,58(2) Å	1,597(3) Å
wiązania N–H	0,873 Å	1,07(4) – 0,96(3) Å	0,85(7) Å
wiązania B–H	1,006 Å; 1,210 Å	1,15(3) – 1,18(3) Å	1,11(4) Å
wiązania $\delta^+H \cdots H^{\delta-}$	1,8–2,1 Å	2,02(3) – 2,23(4) Å	1,91(5) Å

Tabela 10. Porównanie parametrów komórki elementarnej amidoboranu litowo-sodowego (*P1*)¹⁵⁹ z parametrami podobnych związków: amidoboranu sodu (*Pbca*)¹²⁸, *alfa*-amidoboranu litu (*Pbca*)¹⁴⁷, *beta*-amidoboranu litu (*Pbca*)¹³⁸ i amidoboranu potasu (*Pbca*)¹⁴². Długości wiązań N–H około 0,85 Å są zapewne zaniżone, z uwagi na trudności w oznaczeniu położenia atomów wodoru metodami rentgenowskimi.

	NaLi(AB) ₂	NaAB	<i>alfa</i> –LiAB	<i>beta</i> –LiAB	KAB
grupa przestrz.	<i>P1</i> (nr 2)	<i>Pbca</i> (nr 61)	<i>Pbca</i> (nr 61)	<i>Pbca</i> (nr 61)	<i>Pbca</i> (nr 61)
układ	jednoskośny	rombowy	rombowy	rombowy	rombowy
temperatura	298 K	298 K	298 K	298 K	298 K
a	5,0197(4) Å	7,46931(7) Å	7,1051(8) Å	15.15 Å	9,4304(1) Å
b	7,1203(7) Å	14,65483(16) Å	13,930(1) Å	7.72 Å	8,26112(1) Å
c	8,9198(9) Å	5,65280(8) Å	5,1477(7) Å	9.27 Å	17,3403(2) Å
α	103,003(6)°	90°	90°	90°	90°
β	102,200(5)°	90°	90°	90°	90°
γ	103,575(5)°	90°	90°	90°	90°
V	289,98(6) Å ³	618,764(20) Å ³	509,488(6) Å ³	1083.7 Å ³	1350,91 Å ³
Z	2	8	8	8	16
B–N	1,58(4) Å	1,56 Å	1,56(5) Å	<i>brak danych</i>	1,532 Å
N–Na	–	2,35 Å	–	–	–
N–Li	2,16(6) Å	–	2,03(4) Å	1,93; 2,04 Å	–
N–K	–	–	–	–	3,021; 3,135 Å
N–H	1,00(2) Å	<i>brak danych</i>	1,02(2) Å	<i>brak danych</i>	0,785 Å
B–H	1,22(3) Å	<i>brak danych</i>	1,25(5) Å	<i>brak danych</i>	1,179 Å
^{δ+} H...H ^{δ-} wewn.	2,34 Å	2,717 Å	2,249 Å	<i>brak danych</i>	2,265 Å
^{δ+} H...H ^{δ-} międz.	2,76 Å	<i>brak danych</i>	<i>brak danych</i>	<i>brak danych</i>	<i>brak danych</i>

Tabela 11. Porównanie parametrów komórki elementarnej amidoboranu wapnia otrzymanego metodą mokrą ($Pn\bar{n}m$)¹²⁷ i suchą ($C2$)¹⁴⁷ oraz amidoboranu strontu ($C2$)¹⁵⁰.

	$\text{Ca}(\text{AB})_2 \cdot (\text{THF})_2$	$\text{Ca}(\text{AB})_2$	$\text{Sr}(\text{AB})_2$
grupa przestrzenna	$Pn\bar{n}m$ (nr 58)	$C2$ (nr 5)	$C2$ (nr 5)
układ	rombowy	jednoskośny	jednoskośny
temperatura pomiaru	120 K	298 K	nieznana
a	7,910(2) Å	9,100(2) Å	8,1660(4) Å
b	17,570(4) Å	4,371(1) Å	5,0969(3) Å
c	4,6700(9) Å	6,441(2) Å	6,7258(4) Å
$\alpha = \beta$	90°	90°	90°
γ	90°	93,19(3)°	94,329(4)°
V	649,0(2)	276,9 Å ³	279,1 Å ³
Z	2	2	2
wiązanie B–N	<i>brak danych</i>	1,575(4) Å	1,53 Å
wiązanie N–Ca	<i>brak danych</i>	2,383(5) Å	–
wiązanie N–Sr	–	–	2,68 Å
wiązania N–H	<i>brak danych</i>	1,027(5)–1,033(5) Å	<i>brak danych</i>
wiązania B–H	<i>brak danych</i>	1,226(5)–1,263(5) Å	<i>brak danych</i>
wiązania $\delta^+\text{H}\cdots\text{H}^{\delta-}$	<i>brak danych</i>	2,328 Å	<i>brak danych</i>

Tabela 12. Parametry komórki elementarnej amidoboranów dwumetalicznych: sodowo-magnezowego ($P2_1$ lub $P2_1/m$)¹⁵⁸, dwusodowo-magnezowego ($I4_1/a$)¹⁵⁷ oraz litowo-sodowego ($C2$)¹⁵⁹.

	NaMg(AB) ₃	Na ₂ Mg(AB) ₄	NaLi(AB) ₂
grupa przestrzenna	$P2_1$ (4) lub $P2_1/m$ (11)	$I4_1/a$ (nr 88)	$P1$ (nr 2)
układ	jednoskośny	tetragonalny	jednoskośny
temperatura pomiaru	298 K	298 K	298 K
a	17,011 Å	9,415 Å	5,0197(4) Å
b	9,432 Å	9,415 Å	7,1203(7) Å
c	9,398 Å	12,413 Å	8,9198(9) Å
α	90°	90°	103,003(6)°
β	90°	90°	102,200(5)°
γ	115,99°	90°	103,575(5)°
V	<i>brak danych</i>	1100,31 Å ³	289,98(6) Å ³
Z	4	4	2
wiązanie B–N	<i>brak danych</i>	1,57 Å	1,58(4) Å
wiązanie N–Na	<i>brak danych</i>	–	–
wiązanie N–Mg	<i>brak danych</i>	2,104 Å	–
wiązanie N–Li	<i>brak danych</i>	–	2,16(6) Å
wiązania N–H	<i>brak danych</i>	1,028 Å	1,00(2) Å
wiązania B–H	<i>brak danych</i>	1,238 Å	1,22(3) Å
$\delta^+H \cdots H^{\delta-}$ wewn.	<i>brak danych</i>	2,107 Å	2,34 Å
$\delta^+H \cdots H^{\delta-}$ międz.	<i>brak danych</i>	–	2,76 Å

DODATEK B

Elementy zgłoszenia patentowego P.396725

K. J. Fijałkowski, R. Jurczakowski

Komora do pomiaru właściwości elektrycznych próbek proszkowych albo ciekłych oraz sposób prowadzenia pomiaru właściwości elektrycznych reaktywnych próbek proszkowych albo ciekłych

Krajowe zgłoszenie patentowe w Urzędzie Patentowym RP (**2011**), numer zgłoszenia P.396725

B1. Skróć opis wynalazku

B2. Zastrzeżenia patentowe

B3. Rysunek

B1. Skróć opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest komora do pomiaru właściwości elektrycznych próbek proszkowych albo ciekłych, umożliwiającą prowadzenie pomiarów różnorodnych parametrów elektrycznych. Wynalazek zapewnia komorę w dwóch wariantach wykonania: komorę wielokrotnego użytku oraz komorę jednorazowego. Konstrukcja komory zapewnia możliwość prowadzenia pomiaru z próbką umieszczaną bezpośrednio pomiędzy równoległymi powierzchniami czynnymi elektrod umieszczonych współosiowo suwliwie i ściśle w cienkościennym cylindrze z materiału izolacyjnego zapewniającego izolację elektryczną. Elementy pozostające w kontakcie z próbką wykonane są z materiałów inertnych chemicznie.

Wynalazek również dotyczy sposobu prowadzenia pomiaru właściwości elektrycznych reaktywnych próbek proszkowych lub płynnych, w którym próbkę wprowadza się do komory pomiarowej w atmosferze gazu obojętnego, usuwa się fazę gazową z przestrzeni pomiędzy równoległymi powierzchniami czynnymi elektrod i dodatkowo próbki stałe poddaje się sprasowaniu, a następnie w układzie o regulowanej temperaturze i/lub ciśnieniu dokonuje się pomiaru wybranego parametru elektrycznego w funkcji czasu i/lub temperatury i/lub ciśnienia.

B2. Zastrzeżenia patentowe

1. Komora wielokrotnego użytku do pomiaru właściwości elektrycznych próbek proszkowych albo ciekłych, zawierająca dwie walcowate elektrody o równoległych powierzchniach czynnych, umieszczone współosiowo suwliwie i ściśle w cylindrze z materiału izolacyjnego, zapewniającego izolację elektryczną, **znamienna tym, że** elektrody (1) mają postać walców z powierzchnią czynną (2) skierowaną do wnętrza komory (A) i dodatkowym kołnierzem stabilizującym (3) na przeciwnym końcu, osadzonych wewnątrz cienkościennej cylindra (4) z materiału izolacyjnego, otoczonego pierścieniem usztywniającym (5), przy czym suma długości elektrod (1) przewyższa długość cylindra z materiału izolacyjnego (4) i długość pierścienia usztywniającego (5) o co najmniej 10%, a długość cylindra (4) jest większa od długości pierścienia stabilizującego (5), a także powierzchnia czynna (2) elektrod (1) oraz cylinder (4) wykonane są z materiałów inertnych chemicznie.

2. Komora wielokrotnego użytku według zastrz. 1, **znamienna tym, że** w środkowej części pierścienia usztywniającego (5), w rejonie styku powierzchni czynnych (2) elektrod (1) z próbką (6) znajduje się wziernik (7), a cylinder z materiału izolacyjnego (4) jest zbudowany z przezroczystego materiału, korzystnie z politetrafluoroetylen (PTFE) lub z perfluorowanego kopolimeru etylen/propylen (FEP).

3. Komora wielokrotnego użytku według zastrz. 2, **znamienna tym, że** wziernik (7) stanowi co najmniej jedno horyzontalne wybranie w pierścieniu usztywniającym (5), nie przekraczające 2/5 obwodu pierścienia usztywniającego (5).

4. Komora wielokrotnego użytku według zastrz. 1, **znamienna tym, że** pierścień usztywniający (5) wykonany jest ze stopu metalu o dużej twardości, korzystnie ze stali hartowanej.

5. Komora wielokrotnego użytku według zastrz. 1, **znamienna tym, że** elektrody (1) wykonane są z inertnego chemicznie materiału o dużej twardości charakteryzującego się dobrym przewodnictwem elektrycznym, korzystnie ze stali hartowanej, monelu, tytanu, wolframu, węgla wolframu (czy to stop) lub stopu tytanu z molibdenem.

6. Komora wielokrotnego użytku według zastrz. 1, **znamienna tym, że** powierzchnia czynna (2) elektrody (1) pokryta jest cienką powłoką inertnego chemicznie związku, korzystnie tlenkiem metalu elektrodowego, politetrafluoroetylenem (PTFE) lub diamentem domieszkowanym borem (BDD) lub alternatywnie pokryta jest warstwą określonego metalu.

7. Komora wielokrotnego użytku według zastrz. 1, **znamienna tym, że** ma dodatkowo okładki stabilizujące (8) do prasowania w prasie, a powierzchnia okładki stabilizującej (8) pozostająca w kontakcie z kołnierzem stabilizującym (3) elektrody (1) ma gniazdo (9) o kształcie i rozmiarze odpowiadającym kształtowi i rozmiarowi kołnierza stabilizującego (3) elektrody (1), przy

czym w ściankach otaczających gniazdo (9) w powierzchni okładki stabilizującej (8) znajduje się wybranie (10) umożliwiające umieszczenie w gnieździe (9) kontaktu elektrycznego (11) korzystnie w postaci płaskiej blaszki, a powierzchnia okładki stabilizującej (8) przeciwległa do powierzchni z gniazdem (9) jest pokryta warstwą izolatora elektrycznego (12).

8. Komora wielokrotnego użytku według zastrz. 1, **znamienna tym, że** ma dodatkowo instalację dociskową, zawierającą okładki dociskowe (13) połączone ze sobą za pomocą śrub (14), a powierzchnia okładki dociskowej (13) skierowana w stronę kołnierza (3) elektrody (1) jest pokryta warstwą izolatora elektrycznego (15), przy czym pomiędzy kołnierzem stabilizującym (3) elektrody (1) a warstwą izolatora elektrycznego (15) znajduje się kontakt elektryczny (16), korzystnie w postaci płaskiej blaszki.

9. Komora wielokrotnego użytku według zastrz. 1, **znamienna tym, że** wokół pierścienia usztywniającego (5) znajduje się instalacja stabilizująca i regulująca temperaturę (17), korzystnie w postaci ogrzewacza elektrycznego, termostatowanego zbiornika płynu, termostatowanej komory, pieca lub węzownicy wielokrotnie otaczającej pierścień usztywniający (5), połączonej z zewnętrznym termostatem tak, by przez węzownicę przepływało medium o żądanej temperaturze.

10. Komora wielokrotnego użytku według zastrz. 1, **znamienna tym, że** ma dodatkowo układ do pomiaru ciśnienia (18) wywieranego na próbkę, korzystnie umieszczony pomiędzy okładkami (8, 13) a kołnierzem stabilizującym (3), przy czym układ ten korzystnie oparty jest na zastosowaniu elementu piezoelektrycznego.

11. Komora wielokrotnego użytku według zastrz. 1, **znamienna tym, że** elektroda (1) ma zaokrąglone krawędzie (19) powierzchni czynnej (2) elektrody (1).

12. Komora jednorazowego użytku do pomiarów właściwości elektrycznych próbek proszkowych albo płynnych, zawierająca dwie walcowate elektrody o równoległych powierzchniach czynnych, umieszczone współosiowo suwliwie i ściśle w cylindrze z materiału izolacyjnego, zapewniającego izolację elektryczną, **znamienna tym, że** elektrody (20) mają postać walców z powierzchnią czynną (21) skierowaną do wnętrza komory (B), osadzonych wewnątrz cienkościennej cylindra (22) z materiału izolacyjnego, otoczonego cienkościnnym pierścieniem usztywniającym (23), przy czym suma długości elektrod (20) przewyższa długość cylindra (22) i długość pierścienia stabilizującego (23) o 5–30%, a długość cylindra (22) jest większa od długości pierścienia stabilizującego (23), a także tym, że powierzchnia czynna (21) elektrod (20) oraz cylinder (22) wykonane są z materiałów inertnych chemicznie.

13. Komora jednorazowego użytku według zastrz. 12, **znamienna tym, że** cylinder (22) z materiału izolacyjnego jest zbudowany z politetrafluoroetyleny (PTFE) lub z perfluorowanego kopolimeru etylen/propylen (FEP).

14. Komora jednorazowego użytku według zastrz. 12, **znamienna tym, że** elektrody (20) oraz pierścień usztywniający (23) wykonane są ze miękkiego stopu metalu, korzystnie ze stali kwasoodpornej lub tytanu.

15. Komora jednorazowego użytku według zastrz. 12, **znamienna tym, że** powierzchnia czynna (21) elektrody (20) pokryta jest cienką warstwą inertnego chemicznie związku, korzystnie tlenkiem metalu elektrodowego, politetrafluoroetylen (PTFE) lub diamentu domieszkowanego borem (BDD) lub alternatywnie pokryta jest warstwą określonego metalu.

16. Komora jednorazowego użytku według zastrz. 12, **znamienna tym, że** ma dodatkowo jednorazowy rozłączny elastyczny uchwyt stabilizujący (25) oraz układ do prasowania komory (B) napełnionej próbką (24) i zamkniętej elektrodami (20), mający postać grubościennego metalowego cylindra (26), z korkiem zaślepiającym (27) oraz walcowatym tłokiem (28) umieszczonymi współosiowo, suwliwie i ściśle w cylindrze (26), a układ do prasowania wykonany jest ze stopu metalu o dużej twardości.

17. Komora jednorazowego użytku według zastrz. 16, **znamienna tym, że** ma dodatkowo dwuczęściową, hermetyczną obudowę (29) zawierającą kontakty elektryczne (30) oraz wyposażona jest w instalację stabilizującą i regulującą temperaturę (31) korzystnie w postaci ogrzewacza elektrycznego, termostatowanego zbiornika płynu, termostatowanej komory, pieca lub wężownicy, wielokrotnie otaczającej hermetyczną obudowę (29), połączonej z zewnętrznym termostatem tak, że przez wężownicę przepływa medium o żądanej temperaturze.

18. Komora jednorazowego użytku według zastrz. 1, **znamienna tym, że** elektroda (20) ma zaokrąglone krawędzie (32).

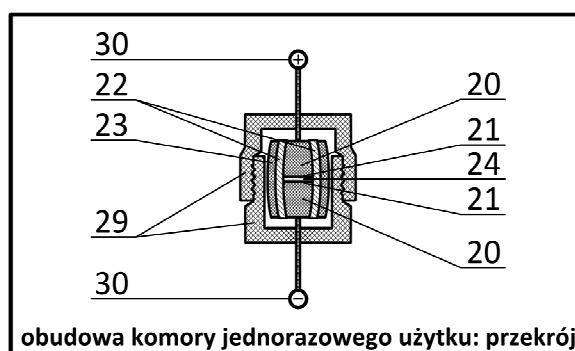
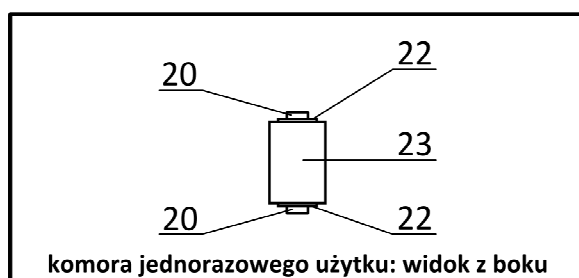
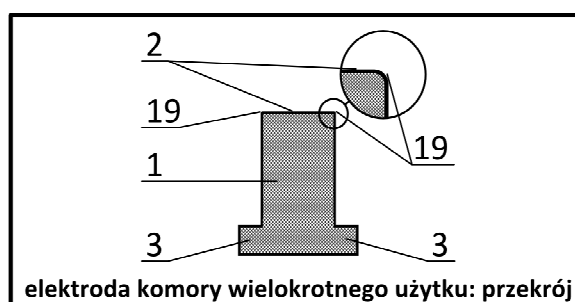
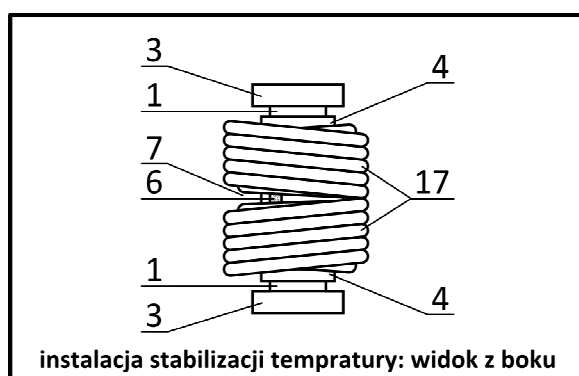
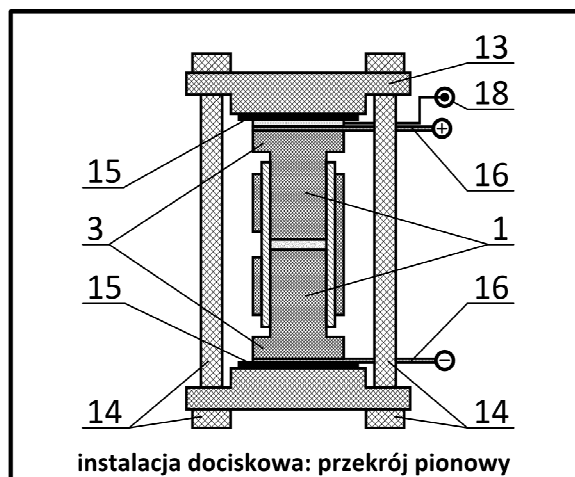
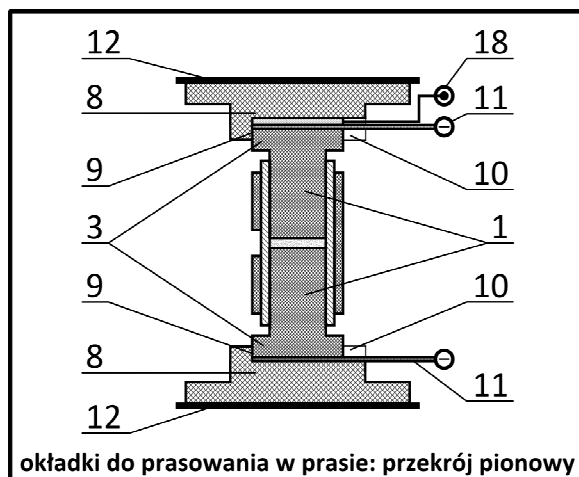
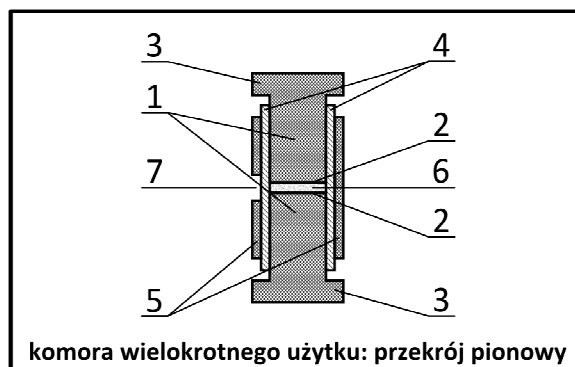
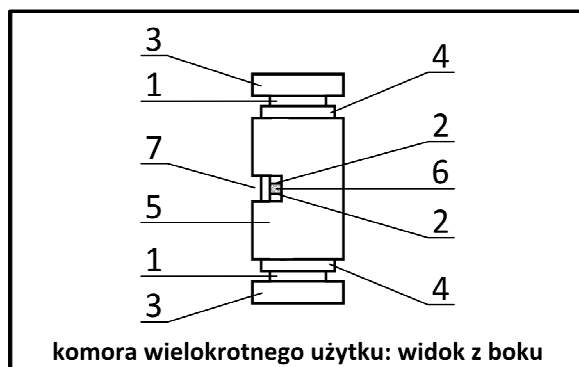
19. Sposób prowadzenia pomiaru właściwości elektrycznych próbek proszkowych albo płynnych, **znamienny tym, że** próbkę wprowadza się do komory pomiarowej (A, B) określonej w zastrzeżeniach 1 albo 12 w atmosferze gazu obojętnego, usuwa się fazę gazową z przestrzeni pomiędzy równoległymi powierzchniami czynnymi (2, 21) elektrod (1, 20) i dodatkowo próbki stałe poddaje się sprasowaniu, a następnie w układzie o regulowanej temperaturze i/lub ciśnieniu dokonuje się pomiaru wybranego parametru elektrycznego w funkcji czasu i/lub temperatury, i/lub ciśnienia.

20. Sposób według zastrz. 19 **znamienny tym, że** pomiaru grubości próbki stałej dokonuje się po zakończeniu pomiaru parametru elektrycznego i po otwarciu komory pomiarowej (A, B) w atmosferze gazu obojętnego lub grubość próbki wyznacza się z różnicy pomiędzy parametrami geometrycznymi komory pustej i załadowanej

21. Sposób według zastrz. 19 **znamienny tym, że** grubość próbki płynnej wyznacza się z różnicy pomiędzy parametrami geometrycznymi komory (A) pustej i załadowanej lub oblicza się na podstawie znanej objętości badanej cieczy i średnicy komory.

22. Sposób według zastrz. 19 **znamienny tym, że** w trakcie pomiaru parametru elektrycznego wykorzystuje się wziernik (7) do monitorowania aktualnego stanu próbki poddawanej pomiarowi własności elektrycznych za pomocą pomiarów spektralnych, dyfrakcji rentgenowskiej, technik optycznych lub obserwacji wizualnej.

B3. Rysunek



DODATEK C

Kopie publikacji naukowych powiązanych z tematyką pracy doktorskiej

K. J. Fijałkowski, W. Grochala

Substantial emission of NH₃ during thermal decomposition of sodium amidoborane, NaNH₂BH₃
Journal of Materials Chemistry, 19 (2009) 2043–2050.

R. V. Genova, K. J. Fijałkowski, A. Budzianowski, W. Grochala

*Towards Y(NH₂BH₃)₃: probing hydrogen storage properties of YX₃/MNH₂BH₃
(X = H, F, Cl) (M = Li, Na) composites*
Journal of Alloys and Compounds, 499 (2010) 144–148.

K. J. Fijałkowski, R. V. Genova, Y. Filinchuk, A. Budzianowski, M. Derzsi, T. Jaroń, P. Leszczyński,
W. Grochala

Na[Li(NH₂BH₃)₂] – The first mixed-cation amidoborane with unusual crystal structure
Dalton Transactions, 40 (2011) 4407–4413.

A. J. Churchard, E. Banach, A. Borgschulte, R. Caputo, J. C. Chen, D. Clary, K. J. Fijałkowski,
H. Geerlings, R. V. Genova, W. Grochala, T. Jaroń, J. C. Juanes-Marcos, B. Kasemo, G. J. Kroes,
I. Ljubić, N. Naujoks, J. K. Nørskov, R. A. Olsen, F. Pendolino, A. Remhof, L. Románszki,
A. Tekin, T. Vegge, M. Zäch, A. Züttel

A multifaceted approach to the hydrogen storage problem
Physical Chemistry Chemical Physics, 13 (2011) 16955–16972.

K. J. Fijałkowski, R. Jurczakowski, W. Koźmiński, W. Grochala

*Insights from impedance spectroscopy into mechanism of thermal decomposition of
M(NH₂BH₃) M=H, Li, Na, Li_{0.5}Na_{0.5} hydrogen stores*
Physical Chemistry Chemical Physics, 14 (2012) 5778–5784.

Substantial emission of NH₃ during thermal decomposition of sodium amidoborane, NaNH₂BH₃[†]

Karol J. Fijałkowski^a and Wojciech Grochala^{*ab}

Received 7th August 2008, Accepted 19th December 2008

First published as an Advance Article on the web 11th February 2009

DOI: 10.1039/b813773k

Sodium amidoborane (SAB, NaNH₂BH₃), an ammonia borane (AB, NH₃BH₃) derivative, was recently reported as a novel solid-state hydrogen storage material. We reinvestigate its thermal decomposition using the best grade commercially available AB (98%) and technical quality (90%) substrates. We characterize evolved gases with mass and FT-IR spectroscopy and observe emission of hydrogen contaminated with significant amounts of ammonia making it undesirable for low-temperature fuel cell applications. We propose a reaction scheme which explains the evolution of NH₃ from SAB.

Introduction

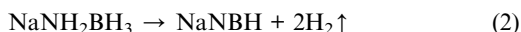
Ammonia borane (AB, NH₃BH₃), first synthesized in 1955,¹ is a white material which forms molecular crystals (Fig. 1), does not decompose in air at room temperature² and is neither self-igniting nor explosive. AB contains ~19.6 wt% hydrogen, and has been considered as a hydrogen storage material, however only ~6.5 wt% (1/3 of the total hydrogen content) can be released in the temperature range of 70–120 °C^{3,4} rendering it inapplicable for meeting the DOE's 2015 target for a successful on-board hydrogen storage system (9 wt% of pure hydrogen easily released up to 85 °C).^{5,6}

In the present work an AB derivative, sodium amidoborane (SAB, NaNH₂BH₃)^{7,8} (Fig. 1) was studied as a novel hydridic–protonic⁹ hydrogen storage material.¹⁰ First synthesized in 1938¹¹ but forgotten for 70 years it is again the subject of intense research.

SAB can be formed in the solid–solid reaction of AB with sodium hydride in a disc/ball mill (eqn (1))



or *via* a wet route using THF⁸ or liquid ammonia¹¹ as a solvent. Recently Xiong *et al.* have reported that during prolonged heating at 91 °C SAB releases as much as 7.4 wt% of hydrogen free of borazine and monoaminoborane in a process which is only very slightly exothermic:⁷



In a subsequent study,⁸ evolution of pure hydrogen from SAB (eqn (2)) upon heating has been claimed to take place in two steps: the first at *ca.* 70–91 °C, with 4.4% mass loss, and the second at 90–200 °C, with *ca.* 3.1% mass loss, and an overall reaction equation (eqn (3)):

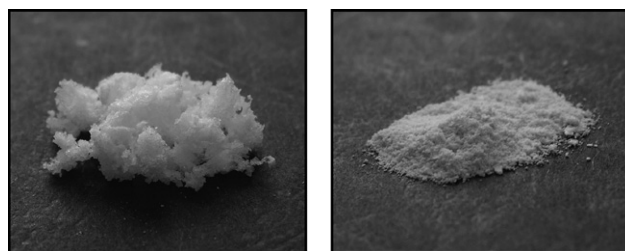


Fig. 1 AB (left) and SAB (right): white crystalline metastable compounds with large nominal H content of 19.6 wt% and 9.5 wt%, respectively.



Again, due to the spontaneous nature of the thermal decomposition, most of the H content could be released from SAB upon prolonged heating at 87–91 °C.⁸

In both studies borazine was not detected in the evolved hydrogen.^{7,8} However, a detailed analysis of the evolved gases was not reported in these works. Therefore, we have reinvestigated thermal decomposition of SAB with particular attention focused on the purity of the evolved hydrogen gas. In contrast to the previous reports^{7,8} we observe emission of substantial quantities of ammonia.

Experimental

1. Synthesis

SAB was synthesized by disc milling of the mixture of dry sodium hydride (95%, Sigma Aldrich) and the highest purity commercially available AB (98%, JSC Aviator) at 1 : 1 mole ratio. For direct comparison with the results of Xiong *et al.*⁷ SAB was also synthesized using technical quality AB (90%, Sigma Aldrich). However, the properties of SAB made from both types of AB are very similar and – unless specified otherwise – the results reported below were obtained for SAB synthesized using 98% AB.

The mechanochemical synthesis of SAB was carried out in a TESTCHEM high energy disc mill using a chromium steel bowl; the milling time varied from 3 to 15 min (see below).

^aFaculty of Chemistry, The University of Warsaw, Pasteura 1, 02093 Warsaw, Poland

^bICM, The University of Warsaw, Pawińskiego 5a, 02106 Warsaw, Poland. E-mail: wg22@cornell.edu

[†] Electronic supplementary information (ESI) available: ¹H and ¹¹B NMR spectra in THF-*d*₈, chemical shifts and magnetic coupling constants. See DOI: 10.1039/b813773k

Substantial emission of NH₃ during thermal decomposition of sodium amidoborane, NaNH₂BH₃[†]

Karol J. Fijałkowski^a and Wojciech Grochala^{*ab}

Received 7th August 2008, Accepted 19th December 2008

First published as an Advance Article on the web 11th February 2009

DOI: 10.1039/b813773k

Sodium amidoborane (SAB, NaNH₂BH₃), an ammonia borane (AB, NH₃BH₃) derivative, was recently reported as a novel solid-state hydrogen storage material. We reinvestigate its thermal decomposition using the best grade commercially available AB (98%) and technical quality (90%) substrates. We characterize evolved gases with mass and FT-IR spectroscopy and observe emission of hydrogen contaminated with significant amounts of ammonia making it undesirable for low-temperature fuel cell applications. We propose a reaction scheme which explains the evolution of NH₃ from SAB.

Introduction

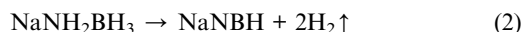
Ammonia borane (AB, NH₃BH₃), first synthesized in 1955,¹ is a white material which forms molecular crystals (Fig. 1), does not decompose in air at room temperature² and is neither self-igniting nor explosive. AB contains ~19.6 wt% hydrogen, and has been considered as a hydrogen storage material, however only ~6.5 wt% (1/3 of the total hydrogen content) can be released in the temperature range of 70–120 °C^{3,4} rendering it inapplicable for meeting the DOE's 2015 target for a successful on-board hydrogen storage system (9 wt% of pure hydrogen easily released up to 85 °C).^{5,6}

In the present work an AB derivative, sodium amidoborane (SAB, NaNH₂BH₃)^{7,8} (Fig. 1) was studied as a novel hydridic–protonic⁹ hydrogen storage material.¹⁰ First synthesized in 1938¹¹ but forgotten for 70 years it is again the subject of intense research.

SAB can be formed in the solid–solid reaction of AB with sodium hydride in a disc/ball mill (eqn (1))



or *via* a wet route using THF⁸ or liquid ammonia¹¹ as a solvent. Recently Xiong *et al.* have reported that during prolonged heating at 91 °C SAB releases as much as 7.4 wt% of hydrogen free of borazine and monoaminoborane in a process which is only very slightly exothermic:⁷



In a subsequent study,⁸ evolution of pure hydrogen from SAB (eqn (2)) upon heating has been claimed to take place in two steps: the first at *ca.* 70–91 °C, with 4.4% mass loss, and the second at 90–200 °C, with *ca.* 3.1% mass loss, and an overall reaction equation (eqn (3)):

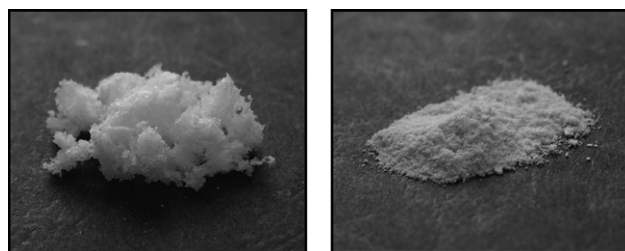


Fig. 1 AB (left) and SAB (right): white crystalline metastable compounds with large nominal H content of 19.6 wt% and 9.5 wt%, respectively.



Again, due to the spontaneous nature of the thermal decomposition, most of the H content could be released from SAB upon prolonged heating at 87–91 °C.⁸

In both studies borazine was not detected in the evolved hydrogen.^{7,8} However, a detailed analysis of the evolved gases was not reported in these works. Therefore, we have reinvestigated thermal decomposition of SAB with particular attention focused on the purity of the evolved hydrogen gas. In contrast to the previous reports^{7,8} we observe emission of substantial quantities of ammonia.

Experimental

1. Synthesis

SAB was synthesized by disc milling of the mixture of dry sodium hydride (95%, Sigma Aldrich) and the highest purity commercially available AB (98%, JSC Aviator) at 1 : 1 mole ratio. For direct comparison with the results of Xiong *et al.*⁷ SAB was also synthesized using technical quality AB (90%, Sigma Aldrich). However, the properties of SAB made from both types of AB are very similar and – unless specified otherwise – the results reported below were obtained for SAB synthesized using 98% AB.

The mechanochemical synthesis of SAB was carried out in a TESTCHEM high energy disc mill using a chromium steel bowl; the milling time varied from 3 to 15 min (see below).

^aFaculty of Chemistry, The University of Warsaw, Pasteura 1, 02093 Warsaw, Poland

^bICM, The University of Warsaw, Pawińskiego 5a, 02106 Warsaw, Poland. E-mail: wg22@cornell.edu

[†] Electronic supplementary information (ESI) available: ¹H and ¹¹B NMR spectra in THF-*d*₈, chemical shifts and magnetic coupling constants. See DOI: 10.1039/b813773k

The products were not additionally purified but analyzed as prepared. Substrates and products were always operated under an argon atmosphere (<0.1 ppm O_2 ; <0.1 ppm H_2O) in a Lab-master DP MBRAUN glovebox.

It has been reported⁷ that a ball-milling time of 5 min is sufficient to complete the reaction described by eqn (1), as evidenced by XRD and TGA/DSC. In our own experiments synthesis is complete after disc-milling of between 3 and 10 min. However, use of longer milling times (>15 min without breaks or cooling) is not advised as thermally-activated decomposition of SAB occurs.

2. Thermal decomposition of SAB

To investigate the decomposition mechanisms of SAB, samples were heated to 55, 110 and 250 °C at a rate of 10–15 °C min⁻¹ in a glass round bottom flask, the temperature being monitored with an infrared thermometer (pyrometer), ensuring no contact with air. All the samples were analyzed with powder X-ray diffraction, FT-IR and NMR (¹H and ¹¹B) spectroscopy and elemental analysis.

Note! Care is advised when handling samples of thermally-decomposed SAB as they react vigorously with water.

3. TGA/DSC/EGA

Thermal decomposition (mass loss, heat flow) was also monitored using a STA (simultaneous thermal analyzer) 409 from NETZSCH, in the temperature range 30–250 °C. STA permits a simultaneous thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) of the samples with concomitant evolved gas analysis (EGA). A heating rate of 10 K min⁻¹ (unless mentioned otherwise) in a 99.999% Ar stream and Alumina (Al₂O₃) crucibles were used. The evolved gases were analyzed with a Q-MS 403C Aeolos PFEIFFER-VACUUM mass spectrometer (connected to STA *via* a quartz capillary) and a Vertex 80v BRUKER infrared spectrometer (its gas cuvette connected to STA *via* a teflon tube). Both transfer lines were preheated to 200 °C to avoid condensation of low-boiling residues. It should be noted that the heat of reactions reported here correspond to Ar and not H₂ flow (at 1 atm) and are therefore different from reaction enthalpies.

4. XRD

The crystallinity and purity of SAB and the products of its thermal decomposition were investigated using a D8 Discoverer BRUKER diffractometer. Operating parameters were CuK_{α1} and CuK_{α2} radiation at an intensity ratio of *ca.* 1 : 2, angle range from 3 to 120°, and running time of 15 h. Each sample was sealed inside a 1 mm quartz glass capillary.

5. ¹¹B and ¹H NMR

NMR spectra of SAB and AB were obtained using a NMR UnityPlus 200 MHz VARIAN spectrometer. ¹¹B NMR measurements were performed with BF₃·C₂H₅–O–C₂H₅ as an external standard and ¹H NMR measurements with TMS. THF-*d*₈ (Aldrich, 99.5 atom% D), dried over metallic sodium, was used

as a solvent. We found that both AB and SAB slowly react with acetonitrile and use of this solvent is discouraged.

All NMR results and their analysis are contained in the ESI.†

6. FT-IR

All solid samples were characterized by infrared absorption spectroscopy using a Vertex 80v BRUKER vacuum FT-IR spectrometer and KBr pellets.

7. Elemental composition analysis

Samples were analyzed for N, H and trace C content with an elemental combustion (240 PERKIN ELMER) analyzer at detectability level of 0.2 wt% and a typical uncertainty of 0.3 wt% for each element. Two independent analyses were performed with differences between the measurements reaching no more than 0.2 wt% for each element. The numbers shown in this work are the mean of the two values.

Results and discussion

1. Thermal decomposition of SAB and contamination of evolved H₂

Thermal decomposition of NaNH₂BH₃ occurs in the temperature range of 75–105 °C (TGA profile, Fig. 2), in agreement with the previously published data.^{7,8}

The observed mass loss varies between 5.5 and 9.0 wt% for nine independent samples of SAB reflecting the fact that the product collected from various parts of the mill is not homogeneous. The mass loss averaged for all samples studied is ~6.6% (Fig. 2), somewhat smaller than the 7.5% reported before.⁸ An additional small mass loss of ~1.9% (averaged) is seen in the 140–220 °C range. The combined average mass loss (7.5%) is smaller than the nominal H content of pure SAB (9.45 wt%), but a large mass loss seen in two individual experiments (11.5–12.0%) exceeds the nominal value; this suggests that the evolved hydrogen is contaminated.

The major mass loss results from an exothermic reaction as evidenced by DSC (Fig. 2). Previous authors⁷ have observed a maximum of H₂ evolution from SAB at 89 °C, a value similar to ours. Integration of the differential heat in the 80–130 °C

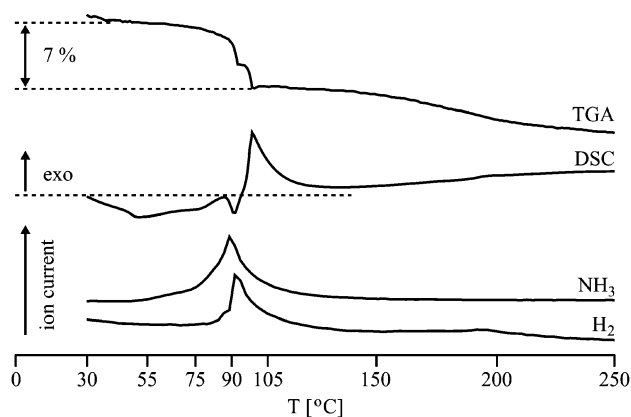


Fig. 2 Thermal decomposition of NaNH₂BH₃ at 10 °C min⁻¹: TGA profile (top), DSC profile, NH₃ ion current and H₂ ion current (bottom).

temperature range (corrected for a small peak of melting, see below) yields a typical heat of decomposition of 12–19 kJ mol⁻¹ SAB. That these values are twice as large as those previously reported (6–10 kJ mol⁻¹ SAB)⁷ could be explained by the difference in the heating rates. The previously published experiment did not specify this rate but it is likely to be smaller than ours given the sharpness of the DSC profile.⁷ In any case, the exothermic nature of the decomposition suggests that direct recharging with hydrogen of decomposed SAB is not thermodynamically feasible at standard (*p, T*) conditions.

The thermal decomposition is preceded by two small endothermic signals which occur without any mass loss (Fig. 2): (i) a broad endothermic signal at 45–80 °C and (ii) a narrow endothermic signal from 80–90 °C partly overlapping with the thermal decomposition and certainly originating from the melting of SAB (compare results obtained for the heating rate of 1 °C min⁻¹, below, where the decomposition occurs before melting is possible). The first signal was not discussed in Xiong's first investigation⁷ but it was assigned as melting of SAB in the subsequent study.⁸ Such assignment seems to be incorrect as a sample of SAB examined visually at 55–70 °C apparently does not undergo melting. The possible origin of this endothermic signal from a rearrangement reaction will be discussed in section 4.

Infrared and mass spectroscopic analyses for any evolved gas do not show any appreciable signals over the range 30–75 °C. Emission of hydrogen substantially polluted with ammonia and NH₂BH₃ (*m/z* = 30) (Fig. 3) (but without other contaminants, such as borazine or monoaminoborane) is seen at 90–110 °C, concomitant with the mass loss and with the exothermic DSC signal (Fig. 2). The IR spectrum of the gas is virtually identical to the reference spectrum of NH₃ (H₂ is IR-inactive) while the mass spectrum consists of peaks originating from H₂ (*m/z* = 2) and from NH₃ (*m/z* = 14, 15, 16, 17). Evolution of ammonia during thermal decomposition of SAB was not mentioned in the previous works^{7,8} and this suggests that decomposition of SAB may be more complex than claimed previously (compare eqn (2)).

In order to study the influence of the heating rate on the thermal decomposition of SAB we performed two additional TGA/DSC/EGA experiments at a heating rate of 1 °C min⁻¹. The results from one of these experiments are illustrated in Fig. 4.

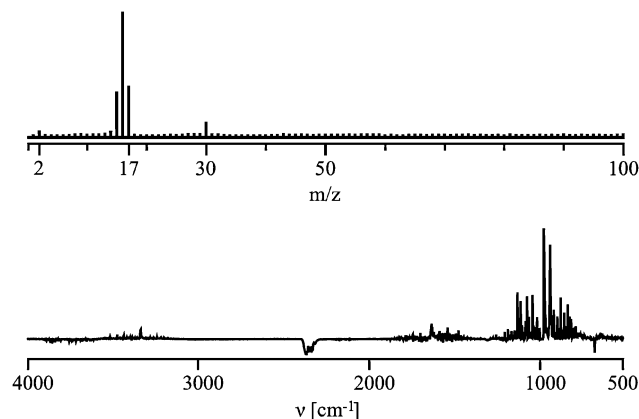


Fig. 3 Results of spectral analysis of gases evolved during thermal decomposition of SAB at 10 °C min⁻¹ collected at 100 °C ± 2 °C: Q-MS (top) and FT-IR (bottom).

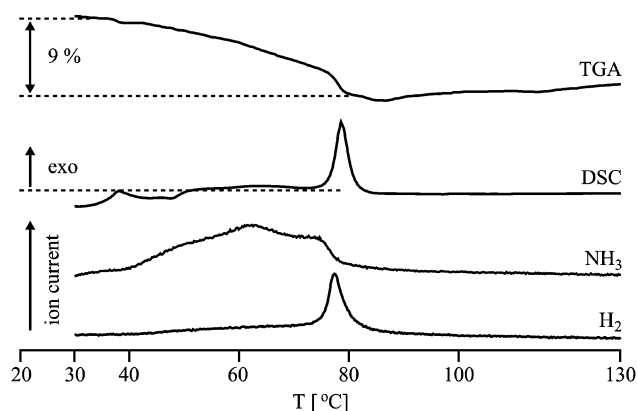


Fig. 4 Thermal decomposition of NaNH₂BH₃ at 1 °C min⁻¹: TGA profile (top), DSC profile, NH₃ ion current and H₂ ion current (bottom).

Mass loss now begins at temperatures as low as 30 °C with *ca.* 9 wt% total loss up to 85 °C. The second stage of decomposition (*T* > 140 °C) was not observed (and this temperature region has not been shown). The early stage of decomposition (30–70 °C) is connected with a shallow mass loss as temperature increases. It is very slightly exothermic and connected mostly with the evolution of ammonia (Fig. 4). The next, substantially exothermic, stage of decomposition (70–85 °C) shows a more sudden mass loss and may be linked with the evolution of H₂ little contaminated with NH₃. The integrated heat of 6 kJ mol⁻¹ SAB can be derived for the second stage of decomposition (compare results for 10 °C min⁻¹ above) which much better matches the previously reported value.⁷ Since full thermal decomposition occurs below 90 °C, no melting of SAB was observed.

The mass lost and the heat of decomposition shown by AB is sensitive to the heating rate³ and we show here that SAB behaves similarly. This feature indicates that the thermal decomposition proceeds along several parallel paths exhibiting different kinetics, and their relative importance changes as the heating rate is varied.

Evolution of ammonia is obviously undesirable for low-temperature fuel cell applications since traces of NH₃ may paralyze proton-exchange membranes and affect reduction of O₂ at Pt electrodes. The exothermic character of the process leading to evolution of NH₃ indicates that this process is spontaneous and therefore may be difficult to inhibit. H₂ evolved during thermal decomposition of SAB should thus be purified before use in fuel cells. Importantly, our results imply that both the gravimetric H content of SAB and the heat of decomposition claimed⁷ should be corrected for emitted ammonia. We will attempt such quantification in the next section.

2. How much NH₃ is emitted during synthesis and thermal decomposition of SAB?

Combustion analysis was used to investigate the elemental composition of freshly synthesized SAB and that of SAB heated to 110 °C and to 250 °C. A control experiment was performed for AB and NaH substrates; each was milled separately and they were then mixed (at 1 : 1 molar ratio) with no further milling, in order to determine whether this pre-milling changed the elemental content. The results are presented in Table 1.

Table 1 Hydrogen and nitrogen content of three SAB samples: as-obtained (25 °C) and heated to 110 °C and 250 °C; data for pre-milled mixture of the AB + NaH substrates (1 : 1 molar ratio) and the corresponding theoretical values are also shown

Temp.:	Theor. 25 °C	Exp. pre-milled 25 °C	Milled and thermally-processed		
			25 °C	110 °C	250 °C
N %	25.55	25.6	24.4	23.9	23.8
H %	12.77	12.4	8.7	6.7	2.8

Synthesis results in loss of both hydrogen and nitrogen from the sample as compared to the mixture of reagents. This suggests that along with the predominant synthesis of SAB (eqn (1)) some secondary reactions (likely connected with evolution of ammonia) take place during milling. Assuming that exclusively H_2 and NH_3 are evolved, one may calculate from the N and H contents of the pre-milled and milled samples that (i) 7.3 wt% is lost during milling and (ii) that 1 mol of NH_3 is lost for every ~ 5.5 mol of evolved H_2 .

Heating of SAB results in a large decrease in hydrogen content and a less pronounced decrease in nitrogen content. If pure H_2 were emitted from the sample, a small increase in the N percentage – or no change at best – should be observed. Our results suggest that some NH_3 must be evolved during heating, in agreement with the EGA results (section 1). Calculations, again based on the assumption that only H_2 and NH_3 are evolved, lead to the conclusion that (i) 3.6 wt% H is lost during the heating of SAB to 110 °C and (ii) that 1 mol of NH_3 is lost for every ~ 10 mol of evolved H_2 . Thus, the pollution of H_2 gas with ammonia is significant, leading to a reduction in the mass of H evolved from SAB by a factor of nearly 2. The values derived from combustion analysis must obviously be treated as an approximation, given (a) the discrepancy between the 3.6% mass loss derived from imprecise combustion analysis data and the 6.6% value which has been determined much more accurately in a TGA measurement, (b) the fact that the observed decrease in N content upon heating to 110 °C (-0.5%) is only 2.5-times larger than the standard error of the combustion analysis (0.2%), and (c) the possibility that volatile species other than H_2 and NH_3 are emitted from the samples.

The elemental composition of samples heated to 250 °C suggests that it is mostly H_2 evolved during the later stages of decomposition of SAB with very little, if any, loss of NH_3 .

The mechanism responsible for the loss of ammonia during milling and the first stage of thermal decomposition of SAB requires explanation and will be analyzed in more detail in section 4. Aiming to gain more detailed insight into the chemical transformations which accompany synthesis of SAB and its thermal decomposition, we have performed additional structural and spectroscopic analyses.

3. Structural and spectroscopic characterization of SAB and its decomposition products

Powder X-ray diffraction patterns (XRDs) for our as-synthesized SAB, for the product obtained by Xiong *et al.*⁷ and for NaH are shown in Fig. 5. Our XRDP is nearly identical to that published recently⁸ and resembles the XRDP measured by Xiong

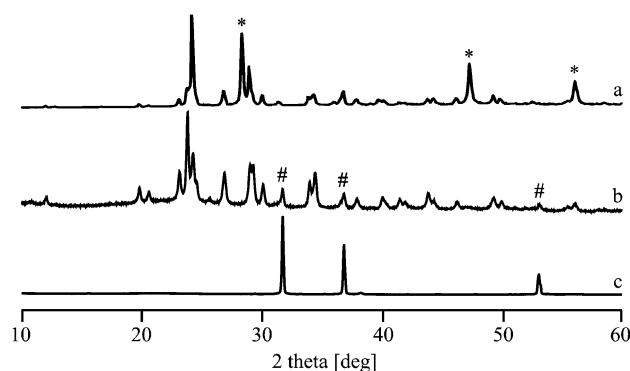
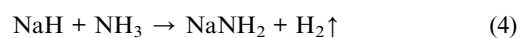


Fig. 5 X-Ray powder diffraction data for a) $NaNH_2BH_3$ sample with Si (*) as an internal reference from Xiong *et al.*⁷; b) our post-milled $NaNH_2BH_3$ sample with some unconverted NaH (#); c) NaH.

*et al.*⁷ with respect to peak positions; the observed differences in relative peak intensities may be explained by different experimental setups in these two experiments.

SAB is the predominant product in our sample, as evidenced by the large number of peaks, 23 of which have been indexed based on an orthorhombic Pbcu cell with $a = 14.6352$ Å, $b = 5.6477$ Å and $c = 7.4635$ Å in excellent agreement with previous results.⁷ However, peaks originating from NaH may be seen in the diffractogram of our sample showing an incomplete conversion of sodium hydride to SAB. Three additional small peaks seen at 10.83, 12.85 and 25.67° come from unidentified impurities. Analysing the diffractograms presented by Xiong *et al.*⁷ (Fig. 5) we have noticed that their product is also slightly contaminated with residual sodium hydride, but to a smaller extent than ours; this is possibly due to the purity of AB used for synthesis in relation to the process described by eqn (11) (see section 4). Interestingly, the presence of residual AB has not been observed for our samples. The intensity of the XRDP of any AB would be much smaller than that of SAB or of NaH due to the absence of a heavy element (Na) in AB. In consequence, small amounts of AB are difficult to detect by X-ray diffraction. Nevertheless, we think that AB is entirely converted to SAB and other possible by-products during milling as suggested by the absence of the characteristic melting peak of AB at 112 °C in the DSC profiles of the samples (Fig. 2).

The continued presence of NaH in the post-milled sample is intriguing, given that a 1 : 1 ratio of 95–98% pure reagents was used for the synthesis. In section 4 we propose mechanism of secondary reactions occurring during milling which would lead to the incomplete consumption of NaH substrate. NaH (which itself decomposes only above ~ 430 °C) cannot be treated as just a ‘dead mass’ in our TGA/DSC experiments described in the preceding section; NaH is a very strong Lewis base and might react with various minority phases present in our samples. Remarkably, the presence of NaH does not prevent evolution of ammonia during the thermal decomposition of SAB; ammonia scavenging might be anticipated based on the known reaction (eqn (4)):



Our surmise on inhibition of the ammonia scavenging is confirmed by the lack of XRD peaks assigned to $NaNH_2$.

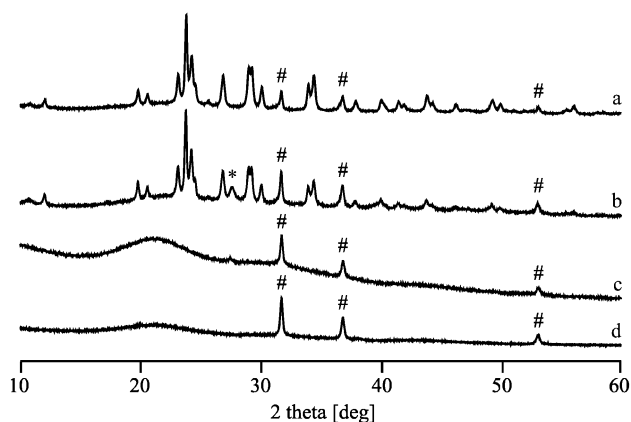


Fig. 6 Powder X-ray diffractograms of SAB samples with small amounts of residual NaH (#): a) as-synthesized sample (25 °C); b) sample heated *in-situ* to 55 °C; samples heated *ex-situ* to: c) 110 °C; d) 250 °C. An unidentified broad peak at 27.6 deg seen exclusively at 55 °C is marked with an asterisk (*).

Powder XRDPs measured for the samples of SAB heated to 55, 110 and 250 °C are compared in Fig. 6 to those obtained for the freshly prepared compound (25 °C). Peaks originating from SAB can be seen only for the 25 and 55 °C samples. An XRDP typical of residual NaH is seen in all diffractograms and the amount of NaH relative to other crystalline phases increases a little upon heating. We note that large XRD peaks of NaH were also detected in Xiong's second study for SAB samples heated to 200 °C.⁸ The authors⁸ have explained this by assuming the progress of reaction described by eqn (3) but they provided neither convincing evidence for the presence of amorphous BN nor quantification of NaH produced during thermal decomposition of SAB.

A new strong, broad signal at 27.6° (and a few very weak ones) can be detected for SAB heated to 55 °C. It is tempting to associate this signal with the formation of an unidentified (crystalline) minority phase as initially suggested by the broad endothermic DSC signal in the temperature range of 50–80 °C (see section 1). Subsequent heating of SAB to 110 °C and further to 250 °C changes the diffractograms dramatically. The thermal decomposition of SAB results in the formation of amorphous product(s) (eqn (2)).

Infrared spectra collected for the freshly prepared samples of SAB and those heated to 55 and 110 °C are shown in Fig. 7 (spectra recorded for samples heated to 110 and 250 °C do not differ noticeably and the latter is not shown). The numerical data are collected in Table 2.

The IR spectrum measured for the as-prepared SAB consists of several strong absorption bands in the NH bending, BH bending and BH stretching regions and few less intense bands in the NH stretching region. The positions of these bands are markedly different (by up to ± 10 cm^{-1}) from those measured for the 1 : 1 AB/NaH mixture. In addition, the BN stretching band decreases in intensity and blue-shifts by 66 cm^{-1} thus reconfirming facile formation of SAB during an impressively short (3 min) mechanochemical synthesis. The presence of three weak bands in the 3369–3393 cm^{-1} range certainly cannot be due to Davidoff splitting of the NH stretching modes of SAB since (i)

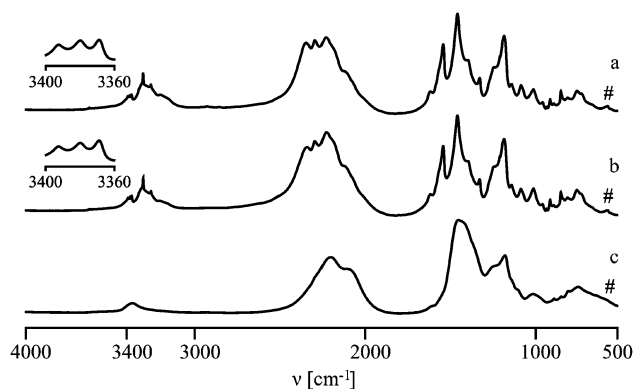


Fig. 7 FT-IR spectra of SAB containing some NaH (#): a) as-synthesized (25 °C); b) heated to 55 °C; c) heated to 110 °C.

Table 2 Absorption bands detected in IR spectra (wavenumber [cm^{-1}]) of SAB ('milled', 25 °C) and of SAB samples heated to 55 and 110 °C as compared to the substrates (AB and NaH) and a possible product (BN). Assignment of the bands for AB is according to Ref. 12. ν = stretching, δ = deformation (bending and torsional) modes; $\nu(\text{BN})$ and $\nu(\text{NaH})$ stand for lattice (phonon) modes of these solids

Assignment	Substrates 25 °C	BN 25 °C	Milled and thermally-processed		
			25 °C	55 °C	110 °C
$\nu(\text{NH})$	—	—	3393 vw	3393 vw	—
	—	—	3380 vw	3380 vw	—
	—	—	3369 vw	3370 vw	3364 vw
	3311 vs	—	3303 m	3303 w	—
	3253 vs	—	3256 w	3256 w	3257 vw
$\nu(\text{BH})^a$	3196 s	—	3200 vw	3206 vw	3200 vw
	2347 vs	—	2340 s	2335 s	—
	2289 s	—	2289 s	2289 s	2296 s
	2118 m	—	2224 s	2223 vs	—
	1611 m	—	1608 s	1607 w	—
$\delta(\text{NH})$	—	—	—	1532 s	—
	1163 vs	—	1173 vs	1173 s	1168 s
	1067 s	—	1074 w	1074 w	—
$\nu(\text{BN})$	1382 s	1390 vs	1448 vs	1448 vs	1444 vs
	—	—	1317 w	1317 w	—
Other	782 w	815 m	797 w	797 w	795 w
	727 w	—	742 w	743 w	737 w
$\nu(\text{NaH})$	1426 m	—	—	—	—
	552 vs	—	561 vw	561 vw	—

^a The B–H bands are too broad to determine the $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ isotopic split.

the splitting of *ca.* 90–170 cm^{-1} is far too large for any molecular crystal; (ii) similar splitting is not observed for the BH stretching modes. Our surmise is that they originate from various forms of weakly chemically bound NH_3 (the degenerate stretching NH mode of ammonia is found at 3444 cm^{-1} and it red-shifts upon coordination to Lewis acids). The presence of a small amount of NH_3 is consistent with the analysis of gases evolved during thermal decomposition of SAB (sections 1 and 2).

The strong band at 1448 cm^{-1} cannot come from the high-energy lattice mode of NaH (also present in our samples) since the strongest mode of NaH (at 552 cm^{-1}) has a very small intensity in the spectrum of SAB. We anticipate that the 1448 cm^{-1} band corresponds to a B–N stretch, which also agrees with the noticeable strengthening of the B–N bond upon $\text{H} \rightarrow \text{Na}$

substitution in AB.^{7,8} A weak band at 1317 cm⁻¹ is also found in the IR spectrum of SAB, which testifies to the presence of an unidentified minority phase (not AB) containing the B–N bond. It is unlikely that amorphous BN is present in SAB since the very strong band at 1390 cm⁻¹ and a weaker band at 815 cm⁻¹ assigned to BN¹³ are absent in our spectra. These observations imply that thermal decomposition of SAB proceeds mostly according to the scenario expressed by eqn (2)⁷ (formation of NaNBH) rather than by eqn (3)⁸ (formation of NaH and BN).

The dramatic decay of intensity of the bands in the NH stretching and NH bending region is seen upon thermal decomposition of SAB (110 °C). This is accompanied by a much less pronounced decrease of the bands assigned to BH stretching and BH bending modes. Strong BH bands are present even for samples heated to 250 °C (not shown). Disappearance of the bands assigned to NH stretching and bending modes is consistent with both disruption of the NH bonds due to evolution of H₂ as well as with the observed emission of ammonia (*cf.* sections 1 and 2).

Unfortunately, there are no distinct differences between IR spectra collected for the as-synthesized SAB and the sample heated to 55 °C and then cooled to room temperature. This indicates that the endothermic process taking place upon heating at *ca.* 50 °C (see section 1) is either reversed on cooling to room temperature or limited to a small fraction of the sample (a minority phase), and cannot be detected by IR spectroscopy.

In order to get a more complete picture of the chemical transformations accompanying the synthesis and thermal decomposition of SAB, we have collected the ¹H and ¹¹B NMR spectra of five reference samples (AB, NaH, NaBH₄, NaNH₂ and Na₂NH) and of freshly prepared SAB and the products of its thermal decomposition at a few selected temperatures (55 °C, 110 °C and 250 °C) (see ESI).[†] The spectra confirm, *inter alia*: (i) facile formation of SAB *via* the direct solid–solid mechanochemical reaction of AB and NaH, (ii) the presence of a large amount of [BH₂]-containing and a small amount of [BH₄]⁻-containing impurities in the spectra of the SAB samples heated to 55 °C and cooled to room temperature, (iii) formation of Na(NH₃)[BH₃(NH₂)BH₃] *via* the mechanochemical reaction of a 1 : 1 mixture of SAB and AB and subsequent dissolution in THF.

Having studied the IR and NMR spectra we will now propose a scenario of chemical transformations which accompany synthesis and thermal decomposition of SAB.

4. How does SAB form and decompose? Possible routes for the secondary reactions

The simplified equation proposed earlier (eqn (2))⁷ captures the predominant reaction occurring during the thermal decomposition of SAB but it does not explain all the experimentally observed effects such as:

- emission of substantial amounts of NH₃ during the synthesis and thermal decomposition of SAB
- incomplete conversion of substrates (presence of residual sodium hydride, the amount increasing during decomposition)
- detection of several unidentified diffraction peaks in the XRDs of SAB
- the appearance of an endothermic transition at 55 °C associated with no mass loss

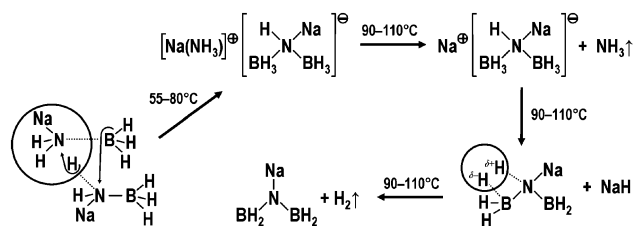
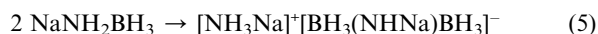


Fig. 8 Proposed mechanism of secondary chemical transformations of SAB during its thermal decomposition.

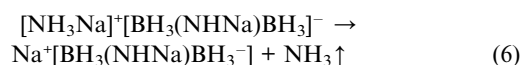
- observation of characteristic bands in the NH stretching region of the IR spectra of SAB (slightly red-shifted with respect to free NH₃ molecule)

- detection of a large, new signal at –1.01 ppm in the ¹H NMR spectra of SAB heated to 55 °C, see ESI[†] (tentatively assigned to the imide [NH] group).

We suggest that at 55 °C a small amount of SAB undergoes a slightly endothermic thermally-activated intermolecular head-to-tail dimerization leading to an ionic salt [NH₃Na]⁺[BH₃(NHNa)BH₃]⁻ (Fig. 8, eqn (5)):



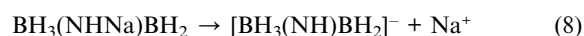
The head-to-tail dimerization has also been suggested as one important path of thermal decomposition of AB¹⁴ and of calcium amidoborane,¹⁵ close relatives of SAB. The [NH₃Na]⁺ moiety yields characteristic bands in the IR spectra. In addition – due to its good solubility in THF – [NH₃Na]⁺[BH₃(NHNa)BH₃]⁻ salt exhibits strong ¹¹B and ¹H NMR spectra. The ionic salt, analogous to hypothetical [NH₄]⁺[BH₃(NH₂)BH₃]⁻ species,¹¹ is supposed to decompose easily while evolving ammonia (eqn (6)):



which explains the observed emission of NH₃ from the heated samples of SAB. Na⁺[BH₃(NHNa)BH₃]⁻ serves as an unstable intermediate and is supposed to spontaneously decompose (eqn (7)):



which explains why some NaH is formed during thermal decomposition of SAB. The BH₃(NHNa)BH₂ species (sodium imidodiborane, SIDB) is analogous to the well known BH₃(NH₂)BH₂ (imidodiborane, IDB), a very stable compound reported as early as 1926.¹⁶ IDB consists of a N–B–N skeleton as confirmed by X-ray diffraction in 1941.^{17,18} It may naturally be expected that SIDB dissolves in THF with a concomitant dissociation (eqn (8)):



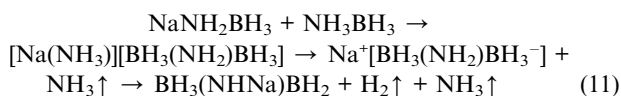
which explains why the signals from [BH₂] functional groups are observed in the NMR spectra.

The final stages of decomposition of SIDB (the minority phase) (eqn (9) and (10)):



are responsible for the emission of H_2 together with the main process described by eqn 2. However, the mechanism of the main process remains unknown.

Although the formation and decomposition of the ionic salt (eqn (5) and (6)) explain the loss of ammonia during the heating of SAB, they do not account for an even larger loss of ammonia during formation of SAB (high energy milling). We anticipate that the freshly formed SAB may react *in-situ* with the unconverted AB (eqn (11)) thus forming a small amount of SIDB during milling:



which also explains why there is some unreacted NaH in our samples despite the 1 : 1 reagent ratio, and why the depletion of N content takes place during milling (Table 1).

The suggested equations of various secondary reactions which may occur during synthesis and thermal decomposition of SAB (eqn (5)–(11)) do not explain the presence of very small amounts of borohydride species in our samples (*cf.* the NMR spectra, section 3). Many hypothetical mechanisms might be responsible for the formation of BH_4^- ions, for example (eqn (12)):



(the product being analogous to the well known “diammoniate of diborane”, DIDB, $[\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3]^-[\text{NH}_4]^+$,¹¹ or (eqn (13)):



These and similar reactions must however be relatively unimportant in the overall scheme of transformations of SAB, as indicated by the small borohydride content in the samples.

5. Kinetic stability of SAB and its resistance to atmospheric oxygen and moisture

Kinetic stability and sensitivity to atmospheric gases are key properties of any hydrogen storage material. We have found that despite the exothermic (thermodynamically-spontaneous) nature of the thermal decomposition of SAB, a freshly prepared sample of this compound does not decompose noticeably while kept under Ar, as evidenced by powder X-ray diffraction (Fig. 9).

However, a sample of SAB kept in the air for 3 days gains 48.7% in mass, which suggests slow absorption of moisture and subsequent hydrolysis. Indeed, XRD (Fig. 9) points to the presence of a substantial amount of Na_2CO_3 and AB in the decomposed sample. Hydrolysis of SAB (with a small amount of residual NaH) may be represented by the idealized reaction equations (eqn (14) and (15)):

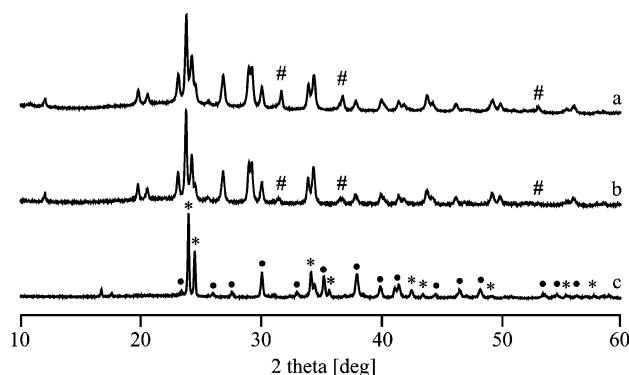
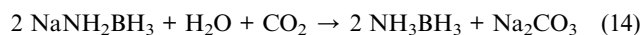


Fig. 9 XRD of SAB sample: a) as-prepared; b) kept under argon for 3 days; c) kept in air for 3 days. Peaks from NaH (#), AB (*) and Na_2CO_3 (•) are marked in the figure.

Reaction 14 results in a theoretical mass increase of 58.7%, in fair agreement with the observed value.

In contrast to the slow reaction with atmospheric moisture, the reaction of SAB with water is very violent and leads to auto-ignition. SAB is also flammable in air producing a steady orange flame (due to its large sodium content), but much less intense than that for pristine AB.

In conclusion, SAB is hygroscopic and flammable (*cf.* Ref. 7) and must be protected from water and oxygen; AB is reformed upon slow hydrolysis of SAB. These features must be taken into account in all practical applications utilizing SAB.

Conclusions

We have reinvestigated the thermal decomposition of SAB, recently studied as an efficient hydrogen storage material.^{7,8} We have synthesized SAB using the best quality commercially available AB (98%) and also a technical grade substrate (90%) used in the previous work.⁷ The combined TGA/DSC/EGA and NMR/FT-IR/combustion analysis study shows that a substantial amount of ammonia is released during mechanochemical synthesis and during early stages of the thermal decomposition of SAB. Thus, the evolved hydrogen is not free of impurities, as suggested previously.^{7,8} The substantial emission of ammonia decreases the practical H content of SAB and disqualifies this compound from on-board use in automobiles due to poisoning of low-temperature fuel cells with ammonia.

The path of the thermal decomposition of SAB is very complex and exhibits substantial differences from AB. Our results suggest that NaNH_2BH_3 dimerizes to ionic form $[\text{NH}_3\text{Na}]^+[\text{BH}_3(\text{NHNa})\text{BH}_3]^-$ in a slightly endothermic process occurring at 55 °C (prior to decomposition at 90 °C). The ionic salt, which easily releases NH_3 from the $[\text{Na}^+\text{NH}_3]$ cation, is an analogue of $[\text{NH}_4]^+[\text{BH}_3(\text{NH}_2)\text{BH}_3]^-$, a topologic (umpolung) isomer of the diammoniate of diborane ($[\text{NH}_3(\text{BH}_2)\text{NH}_3]^+[\text{BH}_4]^-$). Thermal decomposition of SAB and AB are thus both initiated by bimolecular dimerizations but follow two distinct secondary paths.

Inhibition of the formation of $[\text{NH}_3\text{Na}]^+[\text{BH}_3(\text{NHNa})\text{BH}_3]^-$ is needed to turn SAB into a successful hydrogen storage material.

Acknowledgements

In memoriam of Henry I. Schlesinger. KJF dedicates also his contribution to Mrs Zofia Malewska.

The authors are grateful to Dr Piotr Leszczyński for helpful discussions. We would like to give thanks to Maciej Szablewski, M.A. for support, to Marcin Wilczek, Ph.D. (UW) for NMR analysis and to Paweł Majewski, M.Sc. (LBS UW) for XRD analyses. Critical comments of Andy Churchard, M.Res. have been greatly appreciated. This research was funded from 37/6PR UE/2007/7 grant of the Polish Ministry of Science. Access to the TGA/DSC analyzer was partly provided by Marie Curie Research Training Network 'Hydrogen' (EU 6th FP, MRTN-CT-2006-032474).

References

- 1 S. G. Shore and R. W. Parry, *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 6084.
- 2 J. Beres, A. Dodds, A. J. Moabito and R. M. Adams, *Inorg. Chem.*, 1971, **10**, 2072.
- 3 F. Baitalow, J. Baumann, G. Wolf, K. Jaenicke-Rößler and G. Leitner, *Thermochim. Acta*, 2002, **391**, 159.
- 4 E. Mayer, *Inorg. Chem.*, 1972, **11**, 866.
- 5 W. Grochala and P. P. Edwards, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 1283.
- 6 L. Schlapbach and A. Züttel, *Nature*, 2001, **414**, 353.
- 7 Z. Xiong, C. K. Yong, G. Wu, P. Chen, W. Shaw, A. Karkamkar, T. Autrey, M. O. Jones, S. R. Johnson, P. P. Edwards and W. I. F. David, *Nat. Mater.*, 2008, **7**, 138.
- 8 Z. Xiong, G. Wu, Y. S. Chua, J. Hu, T. He, W. Xu and P. Chen, *Energy Environ. Sci.*, 2009, **2**, 360–363.
- 9 Ł. Maj and W. Grochala, *Adv. Funct. Mater.*, 2006, **16**, 2061.
- 10 These results were first presented at the International Symposium on Metal–Hydrogen Systems in Reykjavik, June 24–28 2008.
- 11 H. I. Schlesinger and A. B. Burg, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 290.
- 12 J. Baumann, E. Baitalow and G. Wolf, *Thermochim. Acta*, 2005, **430**, 9.
- 13 <http://webbook.nist.gov/chemistry/> accessed on Aug 6, 2008.
- 14 A. C. Stowe, W. J. Shaw, J. C. Linehan, B. Schmid and T. Autrey, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, **9**, 1831.
- 15 J. Spielmann, G. Jansen, H. Bandmann and S. Harder, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, **47**, 1.
- 16 A. Stock and F. Pohland, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1926, **59B**, 2215.
- 17 S. H. Bauer, *Chem. Rev.*, 1942, **31**, 43.
- 18 H. I. Schlesinger and A. B. Burg, *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 1.



Towards $Y(NH_2BH_3)_3$: Probing hydrogen storage properties of YX_3/MNH_2BH_3 ($X = F, Cl$; $M = Li, Na$) and $YH_{x\sim 3}/NH_3BH_3$ composites[☆]

Radostina V. Genova^a, Karol J. Fijalkowski^b, Armand Budzianowski^a, Wojciech Grochala^{a,b,*}

^a ICM, The University of Warsaw, Pawińskiego 5a, 02106 Warsaw, Poland

^b Faculty of Chemistry, The University of Warsaw, Pasteura 1, 02093 Warsaw, Poland

ARTICLE INFO

Article history:

Received 29 December 2009

Received in revised form 13 March 2010

Accepted 21 March 2010

Available online 27 March 2010

Keywords:

Hydrogen storage materials

Amidoboranes

Yttrium

ABSTRACT

Alkali and alkaline-earth metal amidoboranes constitute a new class of inorganic hydrogen storage materials containing distinct $[NH_2BH_3]^-$ units. Here we have attempted synthesis of one of the lightest among M(III) amidoboranes, $Y(NH_2BH_3)_3$, with its high nominal hydrogen content of 8.4 wt.%, using few different routes. Polycrystalline $Y(NH_2BH_3)_3$, successfully obtained via mechanochemical synthesis utilizing $LiNH_2BH_3$ and YCl_3 , has been subject to structural and spectroscopic investigations as well as studies of thermal decomposition. $Y(NH_2BH_3)_3$ crystallizes monoclinic (C2/c) with $a = 13.18902(63) \text{ \AA}$, $b = 7.82233(38) \text{ \AA}$, $c = 14.874274(68) \text{ \AA}$, $\beta = 92.42620(40)^\circ$ ($Z = 8$, $V = 1533.19(13) \text{ \AA}^3$). The title compound is quite unstable at ambient conditions and it spontaneously decomposes within several days. When heated up in argon, it exothermally emits hydrogen contaminated with significant amount of ammonia, in the 50–250 °C temperature range.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Ammonia borane (AB, NH_3BH_3) contains ~19.6 wt.% of hydrogen [1] and as such it is an important hydrogen storage material [2]. The molecule of AB consists of hydridic B–H and protic N–H parts and a strong B–N bond that makes hydrogen evolution from solid more favorable than dissociation to ammonia (Lewis base) and diborane (Lewis acid). Interestingly, AB may serve itself as an acid in its reactions with strong ionic hydride Lewis bases (LiH [3–5], NaH [4,6], CaH_2 [5,7], and SrH_2 [8]) while forming metal amidoboranes.

Although amidoboranes of lithium [4,5], sodium [3,6], calcium [5,7], and strontium [8] have been obtained and characterized, yet, up to now the amidoboranes of trivalent elements have not been reported in the literature [9]. In the present work we focused on synthesis and characterization of $Y(NH_2BH_3)_3$ [10]. We were interested whether this compound could exhibit H_2 storage properties superior to amidoboranes of mono- and divalent cations. Theoretical hydrogen content of $Y(NH_2BH_3)_3$ is pretty large, some 8.4 wt.%.

We have attempted to synthesize $Y(NH_2BH_3)_3$ via five different ‘dry’ mechanochemical pathways. We avoided irreversible

coordination of oxa-solvents (THF, Et_2O) to Y^{3+} using ‘dry’ mechanochemical synthesis (high-energy disc-milling). Only one reaction has yielded crystalline $Y(NH_2BH_3)_3$. The thermodynamically unstable product is similar to amidoboranes of other metals and it releases most of hydrogen stored in the temperature range of 50–250 °C.

2. Experimental

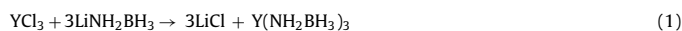
2.1. Dry synthesis

Operations with all substrates and products were performed inside a Labmaster DP MBRAUN glovebox under argon atmosphere ($O_2 < 1.0 \text{ ppm}$; $H_2O < 0.1 \text{ ppm}$). Exposure of samples to atmospheric oxygen and moisture was minimized.

We have used the highest purity commercially available NH_3BH_3 (98% JSC Aviator). YH_{3-x} was synthesized from metallic yttrium (99.9% Sigma Aldrich) and hydrogen (99.999% Air Products) in the PCT Pro-2000 equipment (Hy-Energy LLC, USA) (20 bar, 300 °C, 162 h). A non-stoichiometric YH_{3-x} ($YH_{2.25-2.35}$) resulted from synthesis as judged from the elemental analysis data and X-ray powder diffraction [11]. Anhydrous YCl_3 and YF_3 (99.99%, Sigma Aldrich) were used as received. $NaNH_2BH_3$ and $LiNH_2BH_3$ were synthesized from NH_3BH_3 and NaH (95%, Sigma Aldrich) or $LiNH_2$ (95%, Sigma Aldrich), respectively by disc-milling, according to published procedures [4]. $NaNH_2BH_3$ and $LiNH_2BH_3$ products were tested for purity by XRD powder diffraction, FT-IR measurements (KBr pellets) and elemental combustion analysis [4].

To synthesize $NaNH_2BH_3$ we milled for 3 min NaH and NH_3BH_3 in a molar ratio 1:1 inside a disc mill made of tungsten carbide (Testech, Poland). $LiNH_2BH_3$ was obtained by milling for 6 min of $LiNH_2$ and NH_3BH_3 in a molar ratio 1:1. Both products were characterized by X-ray powder diffraction (XRD) and their patterns matched well the literature ones [3–5].

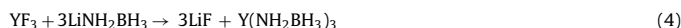
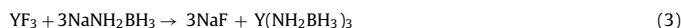
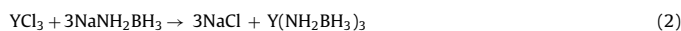
Yttrium amidoborane was targeted via five mechanochemical reaction routes, including four methathetic reactions (Eqs. (1)–(4)):



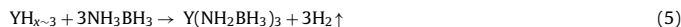
[☆] Electronic Supplementary Information (ESI) available: FT-IR spectra, XRDPPs, selected TGA/DSC data and results of Elemental Combustion Analysis. See doi:10.1039/b000000x/.

* Corresponding author at: ICM, The University of Warsaw, Pawińskiego 5a, 02106 Warsaw, Poland.

E-mail addresses: rgenova@icm.edu.pl (R.V. Genova), fijalkowski@chem.uw.edu.pl (K.J. Fijalkowski), armand@icm.edu.pl (A. Budzianowski), wg22@cornell.edu (W. Grochala).



Mixtures of yttrium halides and alkali metal amidoboranes in a molar ratio 1:3 were milled for 9 min (3 times 3 min with 5 min breaks to avoid overheating). An alternative synthesis, similar to that of alkali amidoboranes (Eq. (5)) [3,4,6], used mixture of YH_{3-x} and NH_3BH_3 in a molar ratio 1:3, milled for 15 min (5 times 3 min, with 5 min breaks):



2.2. Wet synthesis

In attempts to obtain a monocrystal of $\text{Y}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_3$, wet syntheses were performed in THF (cf. ESI).

2.3. Synthesis of 'thermally decomposed samples'

Batches denoted below as 'thermally decomposed samples' were synthesized in a sealed glass round bottom flask, for as-obtained composites heated to 300 °C at the rate of 10–15 °C min⁻¹ in an argon atmosphere. The temperature was monitored with an infrared thermometer (pyrometer). Samples had no contact with air during processing.

2.4. Attempts of separation of $\text{Y}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_3$ and LiCl

Attempts of separation of $\text{Y}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_3$ from LiCl were performed by dissolving of the as-obtained composite in THF and *t*-butanol (note, LiCl is soluble in these solvents). Unfortunately the solid residue is not crystalline and reflections coming from $\text{Y}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_3$ could not be observed. Sublimation attempts failed due to decomposition of $\text{Y}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_3$ at high vacuum.

2.5. Instrumentation

Each sample was subject to structural and spectroscopic investigations as well as studies of thermal decomposition. For experimental details (powder X-ray diffraction, FT-IR, TGA/DSC/EGA, elemental combustion analysis), see ESI [6].

2.6. Solid state ¹¹B MAS NMR

Described in detail in ESI. $\delta(\text{Y}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_3) = -23.9$ ppm.

3. Results and discussion

3.1. Successful synthesis of $\text{Y}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_3$

3.1.1. $\text{YCl}_3/\text{LiNH}_2\text{BH}_3$ composite

Powder X-ray diffraction pattern (XRDP) of the post-reaction composite (Fig. 1) shows peaks originating from LiCl (a presumed by-product of the synthesis according to Eq. (1)). Reflections from YCl_3 and LiNH_3 cannot be seen suggesting full transformation of substrates into products. Apart from LiCl peaks XRDP contains many strong low angle reflections coming from a new crystalline phase, assumed to be $\text{Y}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_3$.

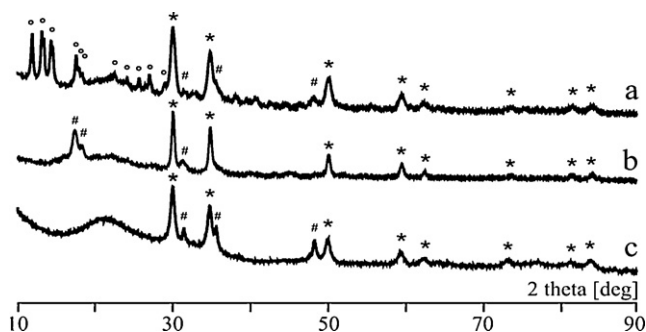


Fig. 1. X-ray powder diffraction data for post-milled $\text{YCl}_3/\text{LiNH}_2\text{BH}_3$ composite (a) at 20 °C; (b) spontaneously decomposed after 4 days in inert gas atmosphere; (c) thermally decomposed at 300 °C. $\text{Y}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_3$ (*), LiCl (*) and unidentified phases (#).

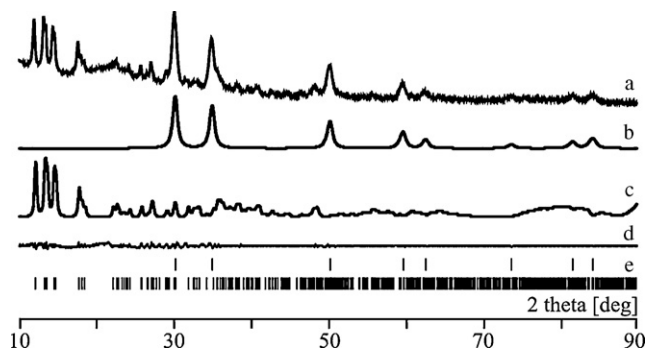


Fig. 2. The Le Bail decomposition of X-ray diffractogram of post-milled $\text{YCl}_3/\text{LiNH}_2\text{BH}_3$ composite (a) $\text{Y}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_3$ at 20 °C; (b) calculated curve from LiCl structure refinement; (c) calculated curve of $\text{Y}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_3$; (d) difference curve; (e) marks of *hkl* reflections of LiCl (top) and $\text{Y}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_3$ (bottom).

The XRDP was indexed using the Le Bail method with simultaneous structure refinement for LiCl [12,13] (Fig. 2). Eventually, the monoclinic cell with unit cell parameters of 13.18902(63) Å, 7.82233(38) Å, 14.874274(68) Å and $\beta = 92.42620(40)^\circ$ in the space group $C2/c$ (no. 15) has been chosen as a correct solution. The cell volume is 1533.19(13) Å³. Assuming eight formula units (FUs) in the unit cell ($Z=8$, recall, a general 8f Wyckoff position generates eight equivalent atoms at $C2/c$ symmetry) one may calculate the volume per formula unit of 191.6 Å³.

An expected volume per FU may be estimated using known molecular volumes of substrates used in the syntheses and a stoichiometric ratio. In one attempt volumes per FU of both substrates were summed, and than volume of LiCl was subtracted; in another one volume of NH_2BH_3^- anion was calculated, tripled and summed with volume of Y^{3+} cation. The obtained values of volume per FU of $\text{Y}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_3$ range between 183.4 Å³ and 182.9 Å³, being only ~4% smaller than the one derived from indexation (191.6 Å³). This agreement confirms that the monoclinic $C2/c$ cell indeed corresponds to $\text{Y}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_3$. One might be tempted to fully solve the crystal structure of the title compound; we feel, however, that this would be very difficult without performing additional synchrotron or neutron-scattering measurements.

It seems that LiCl does not incorporate chemically into $\text{Y}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_3$ to a considerable degree nor it forms a solid solution; an expected volume per FU of $\text{LiY}[\text{Cl}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_3]$ falls at 216.6 Å³ and thus it is as much as 18% larger than the expected value.

$\text{Y}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_3$ proves to be quite unstable at ambient conditions since its reflections disappear from XRDP when the sample is left for a few days in Ar at room temperature (Fig. 1). We will come back to this important feature below.

Mass loss from $\text{Y}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_3$ occurs in the temperature range of 50–300 °C (Fig. 3). Thermal decomposition of the compound seems to be complex, with three weakly exothermic signals present in the DCS profile. Exothermicity of the thermal decomposition suggests that $\text{Y}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_3$ is thermodynamically unstable at room temperature due to both enthalpic and entropic contributions to the free Gibbs energy. Thermal decomposition is certainly irreversible because standard free Gibbs energy of the decomposition process is negative. Therefore $\text{Y}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_3$ is no different from other metal amidoboranes, all of which decompose exothermally [2–7].

Total mass loss up to 300 °C is 5.5% and it is 10% larger than the theoretical hydrogen content of the composite (4.9%). Qualitative analysis of the gases evolved show that hydrogen is contaminated indeed with significant amount of ammonia in the entire temperature range studied. Evolution of hydrogen polluted with NH_3 was recently observed for sodium amidoborane [6]. Presence of ammonia in the hydrogen evolved is obviously undesirable for low-temperature fuel cell applications.

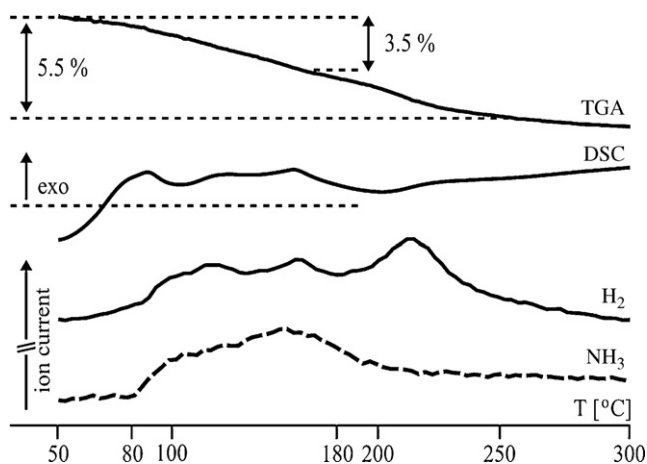


Fig. 3. Thermal decomposition of post-milled $\text{YCl}_3/\text{LiNH}_2\text{BH}_3$ composite at 10 K min^{-1} : TGA and DSC profiles (top), H_2 and NH_3 ion currents (bottom).

The FT-IR spectrum of the post-milled composite consists of several strong absorption bands in the NH and BH stretching and bending regions (Fig. 4). The strongest $\nu(\text{NH})$ band (3387 cm^{-1}) is blue-shifted by 27 cm^{-1} while the strongest $\nu(\text{BH})$ band (2341 cm^{-1}) by 13 cm^{-1} as compared to analogous bands for LiNH_2BH_3 . Simultaneously, the lowest frequency $\nu(\text{BH})$ bands detected for $\text{Y}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_3$ (1908 cm^{-1} , 1951 cm^{-1} and 2098 cm^{-1}) are substantially red-shifted (by $100\text{--}125\text{ cm}^{-1}$) as compared to those measured for LiNH_2BH_3 . These results suggest that terminal NH and BH bonds of $\text{Y}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_3$ are slightly stronger while the bridging $\text{BH}\cdots\text{M}^{n+}$ bonds are substantially weaker than their counterparts for LiNH_2BH_3 (cf. ESI). This kind of interaction should indeed be much stronger for $\text{Y}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_3$ than for LiNH_2BH_3 due to (i) a larger charge density of Y^{3+} in comparison with Li^+ and (ii) a tendency of transition metals to form strong chemical bonding to boron, which is not preeminent for alkali metals [14].

Interestingly, the strongest $\nu(\text{NH})$ band (3387 cm^{-1}) is appreciably red-shifted (by 76 cm^{-1}) as compared to pristine AB. This suggests that a dihydrogen bond interaction [15] of NH_2 group of one amidoborane anion with BH_3 group of adjacent anion is much weaker for $\text{Y}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_3$ than for NH_3BH_3 .

The IR spectrum of the thermally decomposed composite (Fig. 4) shows very weak $\nu(\text{NH})$ and $\nu(\text{BH})$ bands while $\nu(\text{BN})$ band is very broad and in a wave number range typical for extended BN networks [16,17]. This means majority of hydrogen is released from the

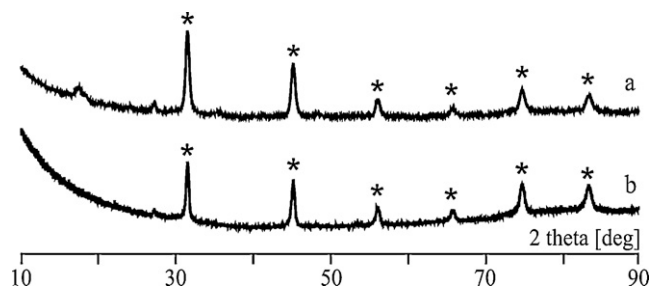


Fig. 5. X-ray powder diffraction data for post-milled $\text{YCl}_3/\text{NaNH}_2\text{BH}_3$ composite (a) at 20°C ; (b) thermally decomposed at 300°C . Peaks from NaCl are marked with an asterisk (*).

sample during its thermal decomposition. This observation corroborates the observed hydrogen evolution (EGA) and is also consistent with the results of elemental composition analysis (ESI). Chemical nature of decomposition products in the solid state (Y borides? nitrides? etc.) is obviously of interest. Unfortunately, $\text{Y}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_3$ heated to 300°C and cooled to room temperature yields only reflections coming from LiCl by-product and three unassigned peaks (Fig. 1). Thus, most of the product(s) of the thermal decomposition is(are) amorphous.

3.2. $\text{YCl}_3/\text{NaNH}_2\text{BH}_3$ composite

Having successfully synthesized $\text{Y}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_3$ using $\text{YCl}_3/\text{LiNH}_2\text{BH}_3$ substrates we have then turned to analogous sodium amidoborane system. The obtained $\text{YCl}_3/\text{NaNH}_2\text{BH}_3$ composite is an off-white powder. Powder XRDs of the composite and of the product of its thermal decomposition at 300°C , are shown in Fig. 5. The diffractograms show only NaCl reflections and no reflections from YCl_3 and NaNH_2BH_3 substrates thus indicating full conversion to products (Eq. (2)). The methathetic reaction thus proceeds in a similar manner as the one for lithium analogue, but the product obtained is either unstable (and it decomposes during milling) or simply amorphous. Since the FT-IR spectra of the freshly obtained composite (ESI) are very different from those of those measured for its lithium analogue, the first possibility seems more likely.

Mass loss from the $\text{YCl}_3/\text{NaNH}_2\text{BH}_3$ composite takes place in the temperature range of $95\text{--}250^\circ\text{C}$ in one broad step (Fig. 6). Total mass loss of 3% is smaller than hydrogen content of the composite (4.2%). Infrared and mass spectroscopy analyses of the gas released during thermal decomposition show evolution of hydrogen con-

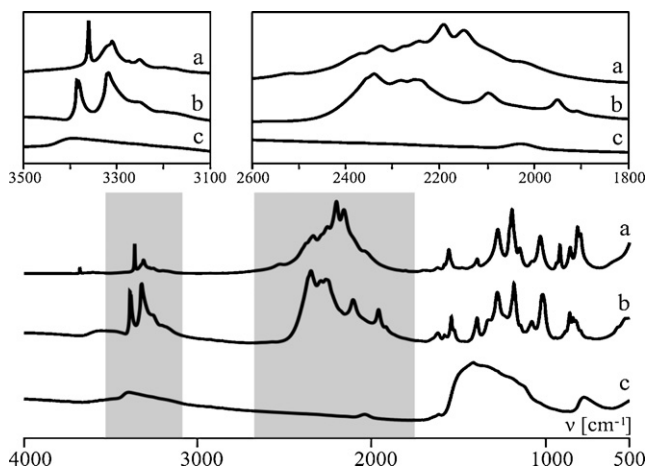


Fig. 4. Bottom: FT-IR spectra for (a) mixture of the substrates; and for post-milled $\text{YCl}_3/\text{LiNH}_2\text{BH}_3$ composite (b) at 20°C ; (c) decomposed at 300°C . Top: Focus on BH and NH stretching regions.

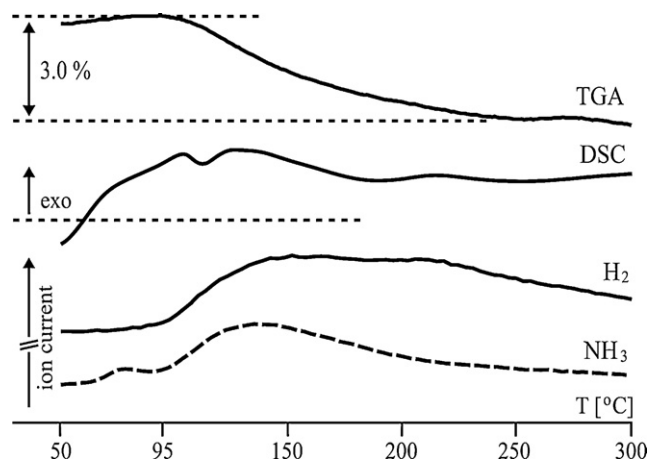


Fig. 6. Thermal decomposition of $\text{YCl}_3/\text{NaNH}_2\text{BH}_3$ at 10 K min^{-1} : TGA and DSC profile (top); H_2 ($m/z=2$) and NH_3 ($m/z=17$) ion current (bottom).

taminated not only with NH_3 ($m/z=17$), but also with NH_2BH_3 ($m/z=30$) and borazine ($m/z=81$), rendering this composite inferior to its lithium analogue. Thermal decomposition during heating up to 300°C does not result in formation of any novel crystalline (intermediate or product) phase (Fig. 5).

Thermal decomposition of the composite affects its FT-IR spectrum (ESI). The $\nu(\text{NH})$ bands become very weak as compared with the spectrum of the freshly prepared composite. The $\nu(\text{BH})$ and $\nu(\text{BN})$ bands do not lose their intensity, but they blue-shift suggesting NH_3 evolution without concomitant H loss from BH_3 group; the result is unexpected and it suggests that the pathway of thermal decomposition of the $\text{YCl}_3/\text{NaNH}_2\text{BH}_3$ system is markedly different from that for its lithium analogue.

3.3. $\text{YF}_3/\text{NaNH}_2\text{BH}_3$ composite

Powder XRDs of the freshly prepared $\text{YF}_3/\text{NaNH}_2\text{BH}_3$ composite is shown in Fig. 7. The post-milled composite contains large amount of the YF_3 substrate but not the expected NaF by-product. Reflections from the second substrate (NaNH_2BH_3) cannot be seen, either, probably due to its amorphization during high-energy milling. These results suggest that the mechanochemical reaction described by Eq. (3) did not occur to appreciable extent. Indeed, the FT-IR spectrum of the post-milled composite is very similar to the spectrum of a mixture of the substrates (ESI). The $\text{YF}_3/\text{NaNH}_2\text{BH}_3$ composite must be considered as a plain mixture of homogenized small-grain YF_3 and NaNH_2BH_3 rather than the product of a chemical reaction. It is, however, still of interest to what extent the presence of YF_3 affects the thermal decomposition of amorphous NaNH_2BH_3 .

Thermal decomposition is preceded by an endothermic event at 80°C (ESI) corresponding to melting of a sample; this is not unexpected since one of the constituents of the composite, NaNH_2BH_3 , indeed melts around $80\text{--}90^\circ\text{C}$ [6]. Thermal decomposition proceeds in the temperature range of $70\text{--}230^\circ\text{C}$ via a two-step process (ESI). The first one ($70\text{--}100^\circ\text{C}$) leads to a 3.5% mass loss, the second one ($100\text{--}250^\circ\text{C}$) to a 1.0% mass loss. Total mass loss of 4.5% is smaller than the theoretical hydrogen content of the composite (4.9%). Infrared and mass spectroscopic analyses of the evolved gases confirm evolution of H_2 significantly contaminated with both NH_3 and NH_2BH_3 .

Strong reflections from YF_3 substrate are still present in the XRD of the composite heated to 300°C , together with several new broad signals from NaF and from as yet unknown phase(s) (Fig. 7). However, none of the peaks corresponds to those for $\text{Y}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_3$. The thermally activated reaction between NaNH_2BH_3 and YF_3 thus seems to proceed to some extent at elevated temperatures but its pathway is different than initially assumed (Eq. (3)).

Thermally decomposed composite gives FT-IR spectrum almost free from $\nu(\text{NH})$ bands (ESI). The $\nu(\text{BH})$ bands are weaker and red-shifted while the $\nu(\text{BN})$ band is broadened and red-shifted.

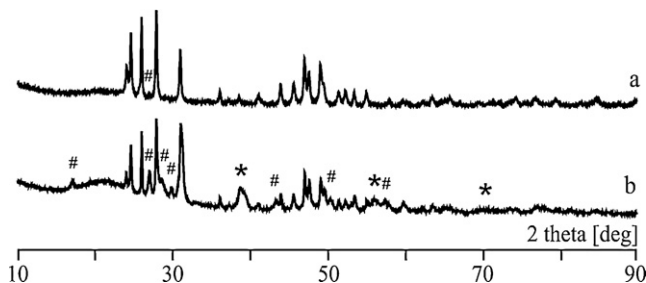


Fig. 7. X-ray powder diffraction data for post-milled $\text{YF}_3/\text{NaNH}_2\text{BH}_3$ composite (a) at 20°C ; (b) thermally decomposed at 300°C . NaF (*) all unidentified phases (#). Unmarked peaks belong to YF_3 .

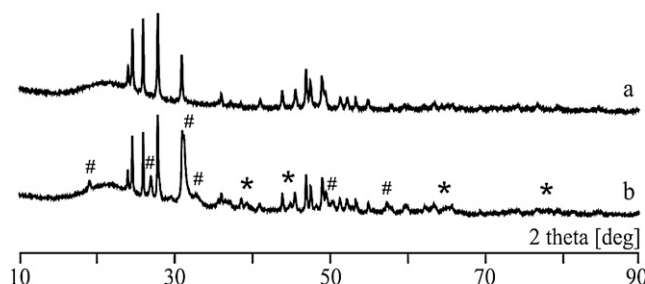


Fig. 8. X-ray powder diffraction data for post-milled $\text{YF}_3/\text{LiNH}_2\text{BH}_3$ composite (a) at 20°C , just peaks from YF_3 ; (b) thermally decomposed at 300°C . LiF (*) and unidentified phases (#).

Decrease of intensity in NH region corresponds to observed H_2 and NH_3 evolution during thermal decomposition.

3.4. $\text{YF}_3/\text{LiNH}_2\text{BH}_3$ composite

Powder XRDs for the freshly prepared $\text{YF}_3/\text{LiNH}_2\text{BH}_3$ composite is shown in Fig. 8. YF_3 substrate is present in large amount, while reflections from the second substrate (LiNH_2BH_3 , probably amorphous due to high-energy milling) and from the expected LiF by-product cannot be detected (cf. Eq. (4)). The $\text{YF}_3/\text{LiNH}_2\text{BH}_3$ system thus behaves very similarly to its sodium analogue exhibiting no appreciable degree of a mechanochemical reaction. Indeed, the FT-IR spectra of the post-milled composite and a mixture of substrates, are almost identical (ESI).

Thermal decomposition of the mechanochemically homogenized $\text{YF}_3/\text{LiNH}_2\text{BH}_3$ mixture occurs in the temperature range of $60\text{--}250^\circ\text{C}$ in two exothermic steps (ESI). The first step ($60\text{--}120^\circ\text{C}$) results in a 2% of mass loss, the second step ($140\text{--}250^\circ\text{C}$) in a 4% mass loss. Total observed mass loss of 6% is close to the total theoretical hydrogen content of the composite (5.9%). Spectroscopic analyses of the gases evolved during thermal decomposition (ESI) show that hydrogen is polluted with NH_3 only during the first step of decomposition ($60\text{--}110^\circ\text{C}$). Interestingly, hydrogen evolved during the second step of decomposition ($140\text{--}250^\circ\text{C}$) seems to be very pure since the signals from ammonia are undetectable in the FT-IR and MS spectra of the evolved gases. This feature represents an advantage over other amidoborane systems, since their thermal decomposition is usually associated by emission of NH_3 .

XRD of the composite subjected to thermal decomposition at 300°C still consists of many strong YF_3 reflections, but peaks coming from LiF and from as yet unidentified phase(s) (different from $\text{Y}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_3$) can also be detected (Fig. 8). This suggests that a methathetic process may be thermally activated to a certain extent, just like for the analogous sodium system. In addition, huge drop of intensities of the $\nu(\text{NH})$ and $\nu(\text{BH})$ bands is observed in the FT-IR spectrum of the composite heated to 300°C (ESI). These observations are consistent with the partial thermal decomposition of the $\text{YF}_3/\text{LiNH}_2\text{BH}_3$ mixture (as seen in TGA measurements) and they reconfirm the evolution of H_2 and NH_3 , as observed in simultaneous EGA studies.

3.5. $\text{YH}_{x-3}/\text{NH}_3\text{BH}_3$ composite

Having synthesized yttrium amidoborane via a methathetic reaction (Eq. (1)), we have investigated an alternative synthetic route using stoichiometric mixture of YH_{3-x} and NH_3BH_3 (Eq. (5)), analogous to the one described previously for alkali and alkali earth metal amidoboranes (Eq. (5)) [3,4,6]. Unfortunately, it turned out that the expected reactions does not take to a noticeable degree. This failure is interesting because it suggests that hydride anions bound to a very strong Lewis acid (Y^{3+}) do not have sufficient basic-

ity to undergo coupling with acidic protons from the NH_3 group of AB.

Moreover, hydrogen storage properties of the so-prepared composite are inferior to those for pristine AB since YH_3 introduces a dead mass leading to a decrease of an active H content. Simultaneously, no improvement is seen of other important factors such as onset temperature of thermal decomposition, exothermicity of the decomposition reaction (vide: reversibility) or purity of the evolved H_2 gas (cf. ESI). Last but not least, YH_{3-x} seems not to serve as a catalyst of thermal decomposition of AB (ESI).

4. Conclusions

Crystalline yttrium amidoborane, $\text{Y}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_3$, was successfully synthesized for the first time via a methathetic (ligand-exchange) dry mechanochemical reaction between YCl_3 and a stoichiometric amount of LiNH_2BH_3 . The title compound is an off-white hygroscopic crystalline powder, which reacts vigorously (albeit not explosively) with liquid water. Crystallographic unit cell of $\text{Y}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_3$, obtained from powder X-ray diffraction data, is C-centered monoclinic ($C2/c$) and contains eight FUs ($Z=8$). Infrared spectroscopy suggests that a considerable interaction takes place between BH_3 groups and Y^{3+} , leading to a marked lowering of the bridging $\nu(\text{BH})$ stretching frequency in comparison with LiNH_2BH_3 . Simultaneously, a dihydrogen bond interaction between the NH_2 group of one amidoborane anion and the BH_3 group of adjacent anion is much weaker for $\text{Y}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_3$ than for NH_3BH_3 , and typical for metal amidoboranes.

Yttrium amidoborane was obtained in this work in a homogeneous mixture with LiCl. The effective hydrogen capacity of this composite material is 4.9 wt.% as compared to 8.4 wt.% for a hypothetical pure $\text{Y}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_3$ phase. Attempts of separation of $\text{Y}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_3$ from LiCl by dissolving of the as-obtained composite in THF and *t*-butanol, were unsuccessful, leading unexpectedly to NH_4Cl (cf. ESI). Therefore, hydrogen storage properties of the as-prepared $\text{Y}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_3$ were investigated without its separation from the LiCl by-product.

$\text{Y}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_3$ is thermodynamically unstable at ambient conditions and it spontaneously decomposes within a few days. A freshly prepared product decomposes in an exothermic ('irreversible') process upon heating (50–250 °C) in argon gas, with concomitant evolution of large amounts of H_2 and of a noticeable ammonia impurity.

Other methathetical reactions tested (using either YF_3 instead of YCl_3 , or NaNH_2BH_3 instead of LiNH_2BH_3 , or YH_{x-3} and NH_3BH_3) were much less successful, leading either to amorphous products or yielding no ligand exchange at all. One interesting observation is

that the $\text{YF}_3/\text{LiNH}_2\text{BH}_3$ composite releases 4 wt.% of pure hydrogen for temperatures over 130 °C.

$\text{Y}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_3$ is not a ready-to-use system for storing hydrogen fuel for automotive use, and it requires further chemical modifications before it could be applied in practice. However, successful synthesis of $\text{Y}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_3$ is encouraging in context of possible future attempts of synthesis of related amidoboranes of other trivalent metals (Sc, Al, Ga etc.).

Acknowledgements

This research was funded from Marie Curie RTN Hydrogen, EU 6th FP (MRTNCT-2006-032474) and from the SPB grant (37/6PR UE/2007/7) of the Polish Ministry of Science and Higher Education. Authors like to thank Piotr Leszczyński Ph.D., Andrew Churchard, M.Res., and the rest of LTNFM staff for their help in the measurements and fruitful discussions.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.jallcom.2010.03.182.

References

- [1] H.I. Schlesinger, A.B. Burg, J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 290.
- [2] W. Grochala, P.P. Edwards, Chem. Rev. 104 (2004) 1283.
- [3] Z. Xiong, C.K. Yong, G. Wu, P. Chen, W. Shaw, A. Karkamkar, T. Autrey, M.O. Jones, S.R. Johnson, P.P. Edwards, W.I.F. David, Nat. Mater. 7 (2008) 138.
- [4] Z. Xiong, G. Wu, Y.S. Chua, J. Hu, T. He, W. Xu, P. Chen, Energy Environ. Sci. 1 (2008) 360.
- [5] H. Wu, W. Zhou, T. Yildirim, J. Am. Chem. Soc. 130 (2008) 14834.
- [6] K.J. Fijalkowski, W. Grochala, J. Mater. Chem. 19 (2009) 2043.
- [7] H.V.K. Diyabalanage, R.P. Shrestha, T.A. Semelsberger, B.L. Scott, M.E. Bowden, B.L. Davis, A.K. Burrell, Angew. Chem. Int. Ed. 46 (2007) 8995.
- [8] Q. Zhang, Ch. Tang, Ch. Fang, F. Fang, D. Sun, L. Ouyang, M. Zhu, J. Phys. Chem. C 114 (2010) 1709.
- [9] One might also target scandium amidoborane, $\text{Sc}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_3$ with its large theoretical hydrogen content of 11.1 wt.%, but scandium is too expensive for a large-scale commercial use.
- [10] Recently hydrogen storage properties of other yttrium containing compounds were thoroughly investigated: T. Sato, K. Miwa, Y. Nakamori, K. Ohoyama, H.W. Li, T. Noritake, M. Aoki, S. Towata, S. Orimo, Phys. Rev. B 77 (2008) 104114; T. Jaroń, W. Grochala, Dalton Trans. (2010) 160.
- [11] Y. Wang, M.Y. Chou, Phys. Rev. B 51 (1995) 7500.
- [12] R.W.G. Wyckoff, Crystal Structures, vol. 1, second ed., Interscience Publishers, New York, 1963, pp. 85–237.
- [13] A.F. Levin'sh, M.E. Straumanis, K. Karlsons, Z. Phys. Chem. Abt. B 40 (1938) 146.
- [14] The BN stretching band does not change its wave number appreciably upon formation of $\text{Y}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_3$ (ESI).
- [15] (a) R. Custelcean, Z.A. Dreger, J. Phys. Chem. B 107 (2003) 9231;
(b) R. Custelcean, J.E. Jackson, Chem. Rev. 101 (2001) 1963.
- [16] M. Li, L. Xu, L. Yang, Z. Bai, Y. Qian, Diamond Relat. Mater. 18 (2009) 1421.
- [17] X. Hao, Y. Wu, J. Zhan, X. Xu, M. Jiang, Cryst. Res. Technol. 40 (2005) 654.

Cite this: *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 4407

www.rsc.org/dalton

PAPER

Na[Li(NH₂BH₃)₂] – the first mixed-cation amidoborane with unusual crystal structure†‡

Karol J. Fijalkowski,^a Radostina V. Genova,^b Yaroslav Filinchuk,^{c,d} Armand Budzianowski,^b Mariana Derzsi,^b Tomasz Jaroń,^a Piotr J. Leszczyński^b and Wojciech Grochala^{*a,b}

Received 29th October 2010, Accepted 10th January 2011

DOI: 10.1039/c0dt01491e

We describe the successful synthesis of the first *mixed-cation* (pseudoternary) amidoborane, Na[Li(NH₂BH₃)₂], with theoretical hydrogen capacity of 11.1 wt%. Na[Li(NH₂BH₃)₂] crystallizes triclinic (*P* $\bar{1}$) with *a* = 5.0197(4) Å, *b* = 7.1203(7) Å, *c* = 8.9198(9) Å, α = 103.003(6)°, β = 102.200(5)°, γ = 103.575(5)°, and *V* = 289.98(5) Å³ (*Z* = 2), as additionally confirmed by Density Functional Theory calculations. Its crystal structure is topologically different from those of its orthorhombic LiNH₂BH₃ and NaNH₂BH₃ constituents, with distinctly different coordination spheres of Li (3 N atoms and 1 hydride anion) and Na (6 hydride anions). Na[Li(NH₂BH₃)₂], which may be viewed as a product of a Lewis acid (LiNH₂BH₃)/Lewis base (NaNH₂BH₃) reaction, is an important candidate for a novel lightweight hydrogen storage material. The title material decomposes at low temperature (with onset at 75 °C, 6.0% mass loss up to 110 °C, and an additional 3.0% up to 200 °C) while evolving hydrogen contaminated with ammonia.

Introduction

Amidoboranes (amidotrihydroborates) constitute a well researched family of ammonia borane^{1–2} [NH₃BH₃] derivatives consisting of metal cations and amidoborate anions (NH₂BH₃[–], for short, AB) (Table 1). The first amidoborane (sodium salt, NaAB) was synthesized by Schlesinger and Burg as early as in 1938,³ but this family of compounds was then forgotten for over half a century. Rediscovered in the late 1980s, the amidoboranes of several mono- and di-valent metals (Li, Na, K, Eu, Yb) were investigated by the group of Shore.^{4–6} The possibility of using amidoboranes as reducing agents in organic chemistry has been discussed.⁷ Only recently have amidoboranes gained importance in the context of research on hydrogen storage. Lithium^{6–8} sodium,^{9–10} potassium,^{6,11} and strontium¹² amidoboranes exhibit low temperature hydrogen desorption (~80–90 °C) while calcium amidoborane^{13,14} decomposes thermally at slightly higher temperatures (over 105 °C). Recently the first amidoborane

Table 1 Comparison between the known single-cation amidoborane phases and novel mixed-cation amidoborane of lithium and sodium (H_%: theoretical gravimetric hydrogen content; Dec.: temperature of decomposition; [*]: present work)

Cation	Formula	Symbol	H _%	Dec.	Ref.
Lithium	LiNH ₂ BH ₃	LiAB	13.5%	92 °C	8
Sodium	NaNH ₂ BH ₃	NaAB	9.4%	89 °C	8
Potassium	KNH ₂ BH ₃	KAB	7.3%	80 °C	6
Calcium	Ca(NH ₂ BH ₃) ₂	Ca(AB) ₂	10.0%	105 °C	13
Strontium	Sr(NH ₂ BH ₃) ₂	Sr(AB) ₂	6.8%	93 °C	12
Yttrium	Y(NH ₂ BH ₃) ₃	Y(AB) ₃	8.4%	80 °C	15
Europium	Eu(NH ₂ BH ₃) ₂	Eu(AB) ₂	4.7%	?	5
Ytterbium	Yb(NH ₂ BH ₃) ₂	Yb(AB) ₂	4.3%	?	5
Li + Na	Na[Li(NH ₂ BH ₃) ₂]	NaLi(AB) ₂	11.1%	75 °C	[*]

of a trivalent metal, yttrium, was synthesized, and it proved to be much less thermally stable than all other known amidoboranes (it spontaneously decomposes at room temperature over a few days, and very quickly above 80 °C).¹⁵ Unsuccessful attempts to synthesize lightweight aluminium amidoborane¹⁶ and magnesium amidoborane^{17,18} were also reported. It is puzzling that the formation of Na[Li(NH₂BH₃)₂] was overlooked in the previous study on various milled mixtures of NaH, LiH and AB, which aimed at elimination of ammonia evolution.¹⁹

Unfortunately, the raw materials [LiAB, NaAB, Ca(AB)₂, Sr(AB)₂, or Y(AB)₃] are not directly suited for fuel cell applications due to evolution of ammonia during their thermal decomposition^{10,12,13,15,20,21} (NH₃ is a poison for fuel cell membranes and Pt catalysts even at the ppm level).²² The lack of reversibility of the thermal decomposition process and unfavourable thermodynamics are other concerns.

^aFaculty of Chemistry, University of Warsaw, Pasteura 1, 02-093, Warsaw, Poland. E-mail: wg22@cornell.edu

^bICM, University of Warsaw, Pawińskiego 5a, 02-106, Warsaw, Poland

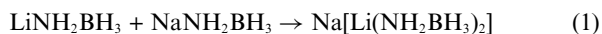
^cSwiss-Norwegian Beam Lines at ESRF, BP-220, 38043 Grenoble, France

^dInstitute of Condensed Matter and Nanosciences, Université Catholique de Louvain, place L. Pasteur 1, B-1348 Louvain-la-Neuve, Belgium

† This work is dedicated to Prof. Marek Niezgódka at his 60th birthday.

‡ Electronic supplementary information (ESI) available: FTIR spectra, results of Elemental Combustion Analysis of all composites, details of the thermal decomposition of LiAB reference samples, comparison of calculated and experimental unit cells of NaLiAB₂. CCDC reference number 795163. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c0dt01491e

So far only the *single-cation* amidoboranes of many different metals have been synthesized and characterized, with no *mixed-cation* (pseudoternary) amidoboranes reported so far. It is conceivable, however, that the Lewis acid–Lewis base reactions between an amidoborane of the lightest and smallest (Li^+) and amidoboranes of the heavier alkali metal cations, for example:



will alter the thermal stability and other properties of the mixed-cation phase with respect to its pseudobinary constituents, similarly to what is observed for hydride,²³ aluminohydride^{24–26} and borohydride^{27–29} materials. In particular, thermodynamically facile acid–base reactions should lead to an increased thermodynamic and thermal stability, which in turn should be beneficial in the case of inherently thermodynamically unstable amidoboranes.

In the current study we are testing this simplistic concept in relation to amidoborane hydrogen storage materials and we describe synthesis and characterization of the first bimetallic amidoborane, $\text{Na}[\text{Li}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_2]$. The theoretical total hydrogen capacity of the novel compound is 11.1 wt% (gravimetric) and 114.4 g l^{-1} (volumetric). $\text{NaLi}(\text{AB})_2$ may be synthesized *via* a fast, single-pot mechanochemical solid–solid reaction similar to the synthesis of single-cation amidoboranes of lithium and sodium (eqn (2)).



We report crystal structure of the title compound as well as details of its thermal decomposition. $\text{NaLi}(\text{AB})_2$ contains polymeric $[\text{Li}(\text{AB})_2]_2$ anions stacked along the *a* crystallographic axis and separated by isolated Na^+ cations, and it is very different from the crystal structures for LiAB and NaAB . Indeed, $\text{NaLi}(\text{AB})_2$ is the first example of an inorganic mixed lithium–sodium compound where, facilitated by topology of amidoborate anion, stronger Lewis bases (NH_2) coordinate a stronger Lewis acid (Li^+) while allowing weaker Lewis bases (BH_3) to bind to a weaker Lewis acid (Na^+). In contrast to its anticipated increased thermodynamic stability, $\text{NaLi}(\text{AB})_2$ is slightly less thermally stable (by *ca.* 10 °C) than its pseudobinary constituents.

Experimental

1. Synthesis

$\text{Na}[\text{Li}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_2]$ was obtained by disk milling of the dry substrates: LiH (95%, Sigma Aldrich), NaH (95%, Sigma Aldrich) and NH_3BH_3 of the highest commercially available purity (98%, JSC Aviator), in a 1 : 1 : 2 ratio following eqn (2). An attempted alternative synthesis following eqn (1) involving milling of pre-formed LiAB and NaAB failed to give the desired product. The amorphous composite obtained has inferior properties to $\text{Na}[\text{Li}(\text{AB})_2]$ as far as hydrogen storage and purity of evolved H_2 are considered.

Milling was carried out in a Testchem high energy disk mill with a bowl made of tungsten carbide. To avoid thermal decomposition of the product during the synthesis, the milling process was carried out with breaks for cooling. The substrates were milled three times for 3 min with two 5 min breaks. The product was cooled down and analysed without further purification.

All operations with substrates and products were performed in an argon filled Labmaster DP MBRAUN glovebox ($\text{O}_2 < 1.0$ ppm; $\text{H}_2\text{O} < 1.0$ ppm).

2. TGA/DSC/EGA

Thermal decomposition (mass loss, heat flow) was investigated using an STA 409 simultaneous thermal analyzer from Netzsch, in the temperature range 30–350 °C. The STA allows for simultaneous thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC) and evolved gas analysis (EGA). The samples were loaded into alumina crucibles and a heating rate of 10 K min^{-1} and 99.9999% Ar purge gas was used. The evolved gases were analyzed with a Q-MS 403 C Aëolos mass spectrometer from Pfeiffer-Vacuum (connected to the STA *via* a quartz capillary) and a Vertex 80v infrared spectrometer from Bruker (its gas cell connected to the STA *via* a PTFE tube). Both transfer lines were preheated to 200 °C to avoid condensation of residues.

3. XRD

The crystallinity and purity of the samples and the products of their thermal decomposition were investigated using a D8 Discover diffractometer from Bruker with $\text{Cu-K}\alpha_1$ and $\text{Cu-K}\alpha_2$ radiation ($\lambda \approx 1.5406$ Å) at an intensity ratio of *ca.* 2 : 1, for a typical angle range from 3 to 90° and the step size lower than 0.02°. The Vantec detector has been used to record the diffraction from the samples. Every sample was sealed in a 1.0 mm thick quartz capillary under an Ar atmosphere.

XRD Synchrotron powder diffraction data in the 3.0–23.3° 2θ range were collected at the Swiss-Norwegian beamline (BM1A) ($\lambda = 0.73808$ Å) at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) (Grenoble, France) using a MAR345 image plate detector. The sample-to-detector distance and the image plate tilt angles were calibrated using a standard LaB6 sample. The sample was filled under argon into a thin-walled glass capillary. A powder pattern for structure solution was collected at room temperature. In addition, in order to observe *in situ* a decomposition of $\text{NaLi}(\text{AB})_2$ the temperature was varied from 31.5 to 111.7 °C. Temperature was increased at a rate of 4 K min^{-1} rate using an Oxford Cryostream 700+. Every 2 min a dataset was collected, with an exposure time of 30 s, followed by a readout of 90 s. *In situ* diffraction measurements have shown that the disappearance of crystalline $\text{NaLi}(\text{AB})_2$ started at ~47 °C and was completed at ~63 °C. The two-dimensional diffraction images were azimuthally integrated using the Fit2D program.³⁰

4. Structure determination from X-ray diffraction data

Impurities and phase identification. Diffractograms recorded using $\lambda = 1.5406$ Å radiation have been used for validation, completion and refinement of the structure model using Materials Studio³¹ (TREOR90,³² DICVOL91,²⁹ ITO15,³³ X-Cell³⁴) and TOPAS³⁵ (LSI-Index³⁶). Two impurities have been found: WC in $P6m_2$ ($a = b = 2.906(3)$ Å, $c = 2.8387(4)$ Å) and an unknown impurity phase with unit cell parameters $a = 4.736(2)$ Å, $b = 4.298(3)$ Å, $c = 4.023(4)$ Å, $\alpha = 87.3(7)^\circ$, $\beta = 112.7(3)^\circ$, $\gamma = 115.7(9)^\circ$, but unknown space group and structure (further denoted as ‘P1’). All samples of $\text{NaLi}(\text{AB})_2$ contain these two impurities. Reflexes of this triclinic phase were identified from a set of syntheses using

different milling times; depending on the milling time, *P1* phases were present in a different ratio to the main $\text{NaLi}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_2$ phase, which allowed for identification of two subsets of reflexes in XRDP. The whole powder pattern was then decomposed according to Pawley³⁷ and Le Bail³⁸ methods in TOPAS while applying a Fundamental Parameters Approach³⁹ as a function of profile shape.

Structure solution and Rietveld refinement. 13 diffraction peaks from synchrotron data were indexed by Dicvol⁴⁰ in a triclinic cell, $M(13) = 77.2$. All attempts to index in a higher symmetry failed. The structure was solved in the space group $P\bar{1}$ by global optimization in direct space by the program FOX.⁴¹ Positions of one Li, one Na atom and the positions and orientation of two AB groups were optimized, applying rigid body constraints for the geometry of AB anions and anti-bump restraints preventing the units coming too close. Examination of the resulting structure and analysis by Platon⁴² did not find a higher crystallographic symmetry. This model has been used for structure refinement using Rietveld for a multicomponent mixture of two crystal structures (WC, $\text{NaLi}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_2$) and the third unknown impurity phase *P1*. The anti-bump penalties and the rigid body assumption for two independent NH_2BH_3^- anions have been applied. The following bond length limits have been applied for the rigid bodies: B–N (1.51–1.61 Å), N–H (1.00–1.10 Å) and B–H (1.22–1.32 Å). Values of angles H–N–H, H–B–H, B–N–H and N–B–H were allowed to vary between 108° and 111° while all torsion angles were set free. The anti-bump penalties were as follows: for Li atoms to B (2.6 Å), Li (2.7 Å), H (1.9 Å), N (2.9 Å), for Na atoms to H (2.6 Å), B (3.0 Å), for N atoms: N (2.9 Å) and B (1.34 Å), with an additional one for H2...H7 contact (2.2 Å).

The structure of $\text{NaLi}(\text{AB})_2$ has been refined in TOPAS using synchrotron data with modified Thompson–Cox–Hastings pseudo-Voigt “PV_TCHZ” functions of profile shape for Rietveld structure refinement.⁴³ The final R_{Bragg} parameters are: 2.07% for $\text{NaLi}(\text{AB})_2$ and 1.66% for WC; the quantitative phase content analysis⁴⁴ yields: WC (5.2(1) wt%), $\text{NaLi}(\text{AB})_2$ (94.8(1) wt%) (content of the unknown *P1* minority phase was set to 0%).

Further details of the crystal structure may be obtained from the ESI† and from Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany (fax: (+49)7247-808-666; e-mail: crysdata@fizkarlsruhe.de) on quoting the appropriate CSD number CSD-422190.

4. FTIR

All substrates, products and thermally decomposed samples were characterized with infrared absorption spectroscopy in KBr pellets using a Vertex 80v vacuum FTIR spectrometer from Bruker.

5. Elemental composition analysis

Samples were analyzed for N, H and trace C content with an elemental combustion (240 Perkin Elmer) analyzer at a detectability level of 0.2 wt% and a typical uncertainty of 0.3 wt% for each element. Two independent analyses were performed with differences between the measurements reaching no more than 0.2 wt% for each element. The numbers shown in this work are the mean of the two values (or sometimes more).

6. Density Functional Theory calculations

Our solid state calculations were performed on $1 \times 1 \times 1$ cell (32 atoms) using a projector-augmented wave method (PAW)⁴⁵ as implemented in the Vienna *ab initio* Simulation Package (VASP).⁴⁶ The model structure was constructed from preliminary experimental data. Parameters for full unit cell relaxation: electronic convergence 1×10^{-7} eV, ionic convergence 1×10^{-6} eV, $1 \times 2 \times 3$ k-point mesh (Monkhorst–Pack scheme was used). Valence electrons were described by plane waves with a kinetic energy cutoff of 700 eV providing good convergence of electronic energy, while core electrons by relativistic ultrasoft Vanderbilt type pseudopotentials. LDA as well as a GGA-PBE approach was applied for the exchange-correlation functional, GGA-PBE resulting in a much better reproduction of the unit cell volume (282.6 Å³) than LDA (236.57 Å³). The former method was used for subsequent DOS calculations (*cf.* ESI†).

Results and discussion

1. Crystal structure

$\text{NaLi}(\text{AB})_2$ obtained by disk milling is a low-density powder. Powder X-ray patterns of LiAB, NaAB, $\text{NaLi}(\text{AB})_2$ and the product(s) of its thermal decomposition at 110 °C, are shown in Fig. 1. The diffractogram of $\text{NaLi}(\text{AB})_2$ does not contain any reflections from the single-cation amidoboranes of Li and Na, confirming quantitative conversion to the product. The unknown impurity phase *P1* and a small amount of strongly-diffracting WC are present in the sample as an effect of abrasion of the mill material; LiH and NaH are absent. All remaining reflections can be assigned to crystalline $\text{NaLi}(\text{AB})_2$.⁴⁷

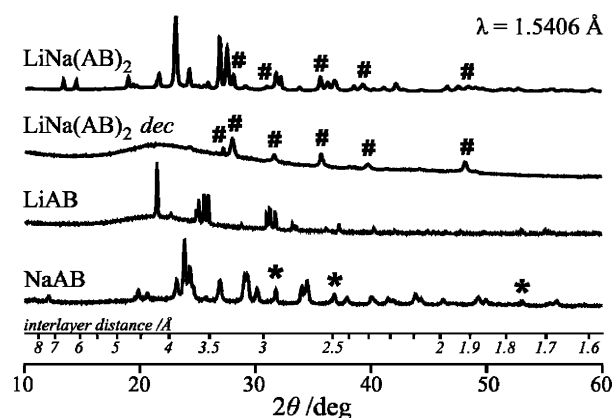


Fig. 1 Comparison of X-ray powder diffraction data (CuK radiation) for $\text{LiNa}(\text{AB})_2$ (top) and single-cation amidoboranes of lithium and sodium (bottom). Reflections from NaH (*) and WC (#) are marked.

The synchrotron diffraction pattern of $\text{NaLi}(\text{AB})_2$ was indexed based on a triclinic unit cell (Fig. 2). The subsequent Rietveld refinement yielded the following $P\bar{1}$ (No. 2) unit cell with parameters $a = 5.0197(4)$ Å, $b = 7.1203(7)$ Å, $c = 8.9198(9)$ Å, $\alpha = 103.003(6)^\circ$, $\beta = 102.200(5)^\circ$, $\gamma = 103.575(5)^\circ$, and volume of $V = 289.98(5)$ Å³ ($Z = 2$, hence 144.99(3) Å³ per formula unit). The arithmetic mean of the formula unit volumes of LiAB and NaAB is 141.24 Å³, hence the volume of $\text{LiNa}(\text{AB})_2$ is *ca.* 2.0% larger than the expected value.⁴⁸

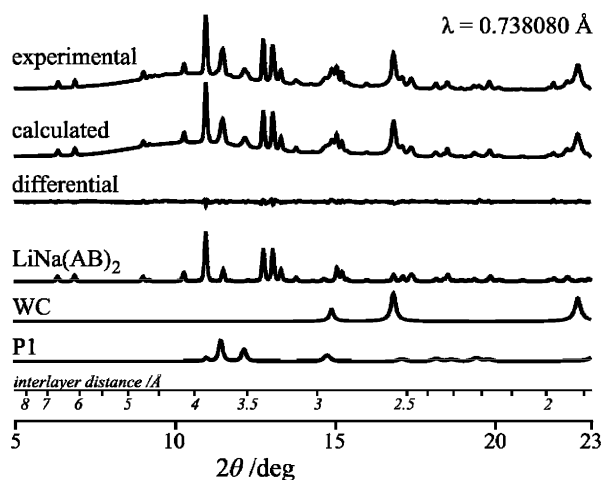


Fig. 2 Rietveld decomposition of the diffractogram of $\text{NaLi}(\text{AB})_2$ (synchrotron radiation) showing all phases present in the sample: $\text{NaLi}(\text{AB})_2$, WC, and unknown P1 phase (see text).

$[\text{Li}(\text{AB})_2]_n$ anions polymerized into 1D infinite $[\text{Li}(\text{AB})_2]_n$ chains *via* short $\text{Li}\cdots\text{H}$ interactions, and stacked along the *a* crystallographic axis, are present in the crystal structure of $\text{NaLi}(\text{AB})_2$ (Fig. 3); the chains are separated by isolated Na^+ cations which serve as counterions. Li^+ cations are coordinated by three N atoms of amine groups (at 2.157 Å, 2.161 Å, 2.261 Å) with one hydride from the BH_3 group (at 1.875 Å) completing lithium's coordination sphere to a distorted tetrahedron. The $[\text{Li}_2\text{N}_2]$ units, similar to the $[\text{Li}_2\text{O}_2]$ units seen for lithium fluorosulfate,⁴⁹ may be distinguished in the crystal structure. The first coordination sphere of Na^+ cation contains six hydride anions from BH_3 groups (at 2.299 Å, 2.316 Å, 2.344 Å, 2.432 Å, 2.484 Å, 2.513 Å) in a quite irregular arrangement. The crystal structure of $\text{NaLi}(\text{AB})_2$ thus has a very clear ionic aspect with well-defined Na^+ and $[\text{Li}(\text{AB})_2]_n$ sublattices, making it very different from the crystal structures of orthorhombic α -LiAB (and also very likely isostructural NaAB), and β -LiAB (where each alkali metal cation is coordinated by both

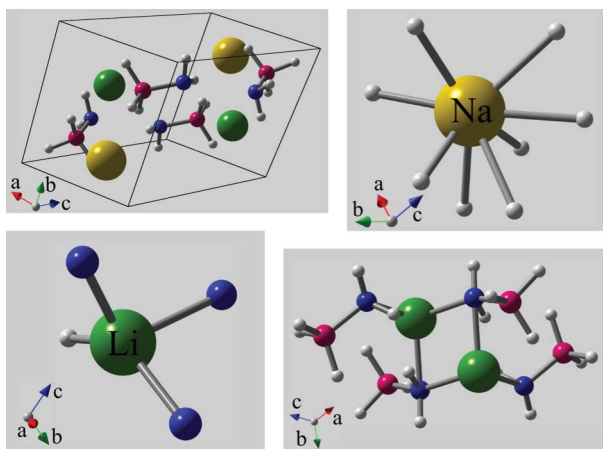


Fig. 3 The crystal structure of $\text{NaLi}(\text{AB})_2$: (left top) crystallographic unit cell; (right top) the first coordination sphere of Na^+ at <2.6 Å; (left bottom) the first coordination sphere of Li^+ at <2.3 Å; (right bottom) projection emphasizing the presence of dimeric $[\text{Li}(\text{AB})_2]_2^-$ anions. H white, B red, N blue, Li green, Na yellow. Positions of light H atoms are tentative and should be taken with care.

Table 2 Comparison between the experimental and theoretical (DFT) unit cell parameters of $\text{NaLi}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_2$. Uncertainties were omitted. For comparison of fractional atomic coordinates see the ESI†

Method	<i>a</i> /Å	<i>b</i> /Å	<i>c</i> /Å	α (°)	β (°)	γ (°)	<i>V</i> /Å ³
Exp.	5.020	7.120	8.920	103.0	102.2	103.6	289.98
DFT	5.035	7.102	8.768	102.5	102.7	105.1	282.58

N and H electron density donors and where charge separation is absent).

Indeed, $\text{NaLi}(\text{AB})_2$ is the first example⁵⁰ of an inorganic mixed lithium–sodium compound where, facilitated by the topology of the amidoborate anion, and by the difference of ionic radii of Li^+ and Na^+ , all stronger Lewis bases (NH_2) coordinate to a stronger Lewis acid (Li^+) and simultaneously a weaker Lewis acid (Na^+) is found in the homoleptic environment of weaker Lewis bases, BH_3 (recollect that hydrogen has a somewhat anionic, *i.e.* hydridic, character in B_2H_6 and even more so in borohydrides). In other words, $\text{Na}[\text{Li}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_2]$ shows coordination of the more electron-rich nitrogen end of two amidoborane anions to the more electrophilic Li^+ as compared to the less electrophilic Na^+ . Such is a structural impact of the solid state Lewis acid–Lewis base reaction where NaAB donates its amidoborane anions to more acidic LiAB.

DFT calculations confirm the crystal structure of $\text{Na}[\text{Li}(\text{AB})_2]$ with maximum deviation between the calculated and experimental lattice parameters of 2% (Table 2).

2. Infrared absorption spectra

The FTIR absorption spectrum of $\text{NaLi}(\text{AB})_2$ is shown in Fig. 4; band positions are listed in the ESI.† Weak sharp bands above 3600 cm^{-1} represent the small amount of LiOH and NaOH impurities formed during reaction of the sample with traces of atmospheric moisture during FTIR measurements. X-Ray analysis of samples kept in an argon atmosphere shows that neither LiOH nor NaOH is present in considerable amounts.

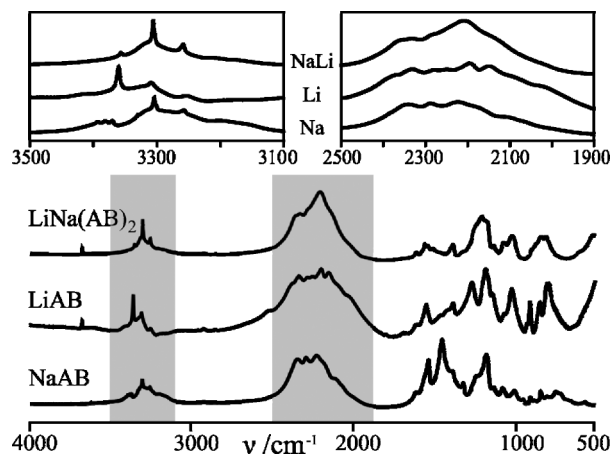


Fig. 4 Comparison of the FTIR spectra of $\text{LiNa}(\text{AB})_2$ and of the constituent single-cation amidoboranes of lithium and sodium. The ranges marked in grey are shown magnified at the top.

The IR spectrum of $\text{LiNa}(\text{AB})_2$ consists of several distinct absorption bands in the NH stretching (3000–3400 cm^{-1}), BH stretching (1800–2600 cm^{-1}), BN stretching (1300–1500 cm^{-1}),

NH deformation (1500–1610 cm^{-1}), and BH deformation (1000–1270 cm^{-1}) regions, as typical for all amidoboranes. The main BH stretching band, centered at 2211 cm^{-1} , is sharper and less structured than those in the spectra of the single-cation analogues. At first sight, the NH stretching region of $\text{LiNa}(\text{AB})_2$ resembles a combination of the spectra measured for LiAB and NaAB (see magnified region, Fig. 4), albeit of weak intensity. This is actually a coincidence since the binding fashion of NH_2 moieties is noticeably different for all these compounds (*cf.* crystal structure above). But there are differences, too. For example: (i) the highest-wavenumber NH stretching absorption redshifts from 3360 cm^{-1} typical of LiAB to 3354 cm^{-1} , (ii) the intermediate-wavenumber band blueshifts from 3319 cm^{-1} typical of LiAB to 3326 cm^{-1} , (iii) the highest-intensity BH stretching band at 2211 cm^{-1} is in between those for LiAB (2194 cm^{-1}) and NaAB (2289 cm^{-1}), (iv) the major BN stretching absorption shifts significantly from 1448–1478 cm^{-1} typical of single-cation amidoboranes to 1381 cm^{-1} , (v) the BH deformation region is affected with a violet-shift of the main absorption from 1173–1178 cm^{-1} typical of single-cation amidoboranes to 1191 cm^{-1} , and more.

The differences in the IR spectra are mostly in the BN stretching, BH stretching and BH deformation regions, which suggests that the BN and BH bonds are the most sensitive spectroscopic markers of the structural differences between LiAB , NaAB and $\text{LiNa}(\text{AB})_2$.

Evolution of the IR spectra of NaLiAB_2 upon heating (ESI^\ddagger) indicates progressive loss of hydrogen and ammonia; the thermally decomposed sample contains nearly no H atoms attached to N (note the absence of the NH stretching band) and all remaining H is attached to B (the BH stretching band is weaker, but detectable).

The weak characteristic triplet centered at 3380 cm^{-1} appearing in the IR spectra of NaAB alone but *absent* for LiAB and for $\text{NaLi}(\text{AB})_2$ (ESI^\ddagger) is worthy of comment. It has been assigned to an ammonia molecule coordinated to a Na^+ cation contained in the $[\text{Na}(\text{NH}_3)^+][\text{NH}_2(\text{BH}_3)_2^-]$ impurity formed from the NaAB product and some unreacted AB during milling.¹⁰ A redshift of the NH stretching band is expected upon coordination of ammonia to a stronger Lewis acid (electron withdrawing moiety) than Na^+ , with Li^+ as an obvious candidate. However, the DFT calculations suggest the redshift of the IR-active NH stretching frequencies by only 10 cm^{-1} upon $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Li}^+$ substitution which excludes the possibility that the weak 3330–3337–3354 cm^{-1} triplet in the IR spectra of the as-prepared $\text{NaLi}(\text{AB})_2$ (ESI^\ddagger) originates from the $\text{Li}(\text{NH}_3)^+$ cation. The joint experimental and theoretical results thus suggest the absence of $[\text{Li}^+ \dots \text{NH}_3]$ and $[\text{Na}^+ \dots \text{NH}_3]$ complexes in the as-prepared $\text{NaLi}(\text{AB})_2$. Nevertheless, an eminent band at 3410 cm^{-1} appears in the FTIR spectrum of $\text{NaLi}(\text{AB})_2$ heated to 50–70 $^\circ\text{C}$ and it disappears on subsequent heating to 110 $^\circ\text{C}$. Since the degenerate stretching NH mode of ammonia is found at 3444 cm^{-1} and it redshifts upon coordination to Lewis acids, we conclude that the band at 3410 cm^{-1} corresponds to ammonia molecule(s) weakly coordinated to the Na^+ cation.

The results described above suggest that the efficiencies of the secondary reactions:



are different for each of the three seemingly similar chemical systems ($\text{M} = \text{Na}, \text{Li}, \text{Na}_{0.5}\text{Li}_{0.5}$). This is important since the presence of the $\text{M}(\text{NH}_3)^+$ -containing impurities must contribute to the facile elimination of the NH_3 impurity of H_2 during

thermal decomposition of amidoboranes (see the next section). Conceivably, the amount of $[\text{M}(\text{NH}_3)^+][\text{NH}_2(\text{BH}_3)_2^-]$ impurity in the amidoborane specimen crucially depends on the selection of the synthetic method (wet-dry), the purity of starting reagents, the presence of a small excess of ammonia scavengers (LiH or NaH), the type of mill material, the temperature at which the reaction proceeds, or even catalytic amounts of related ammonium ($\text{H}^+ \dots \text{NH}_3$) salts. This surmise helps to rationalize the fact that the amount of ammonia detected in H_2 gas evolved from amidoborates is sometimes very large¹⁰ and sometimes very small.⁵¹

3. Thermal decomposition and impurities of H_2 gas

When heated to 75 $^\circ\text{C}$, $\text{NaLi}(\text{AB})_2$ decomposes without melting, while yielding a white puffy solid, very different in appearance from the lightweight sponge produced by the thermal decomposition of ammonia borane; when heated at 1 K min^{-1} $\text{NaLi}(\text{AB})_2$ decomposes already at 58 $^\circ\text{C}$. The X-ray diffractogram of $\text{NaLi}(\text{AB})_2$ heated above 110 $^\circ\text{C}$ (Fig. 1) consists only of weak reflections from the WC impurity and a broad hump characteristic for amorphous phases.

$\text{NaLi}(\text{AB})_2$ decomposes in two steps (Fig. 5) over the temperature range 75–200 $^\circ\text{C}$, similarly to LiAB and NaAB . The first step (75–110 $^\circ\text{C}$) results in a 6.0% mass loss with a highly exothermic DSC peak at 99 $^\circ\text{C}$. The second step (130–200 $^\circ\text{C}$) is broad and results in a 3.0% mass loss. An endothermic process preceding thermal decomposition can be observed in the temperature range 55–75 $^\circ\text{C}$. This weakly endothermic DSC peak with a maximum at 63 $^\circ\text{C}$ does not correspond to melting or a crystalline–crystalline phase transition of the main $\text{NaLi}(\text{AB})_2$ component, as confirmed by our temperature-resolved X-ray studies and by visual observations of a large amount of the sample. Judging from the FTIR spectra (see the preceding section) a portion of $\text{NaLi}(\text{AB})_2$ undergoes amorphization at 50–70 $^\circ\text{C}$ yielding a form containing $\text{M}(\text{NH}_3)^+$ cations. The endothermic feature preceding thermal decomposition is characteristic for Na and Li amidoboranes. The nature of this process was discussed previously, suggesting

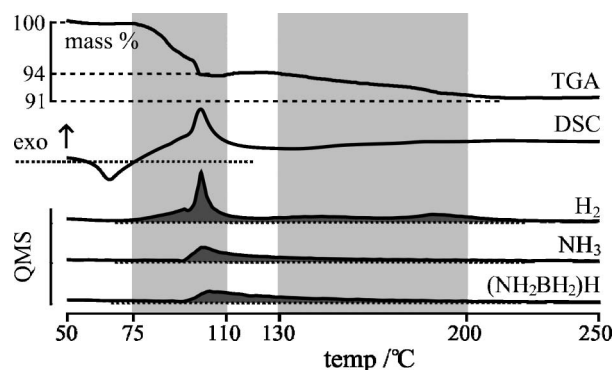


Fig. 5 Thermal decomposition of $\text{LiNa}(\text{AB})_2$ at 10 K min^{-1} : TGA and DSC profile (top); H_2 , NH_3 , and NH_2BH_3 ion current (bottom). The temperature range shown was cropped to 50–250 $^\circ\text{C}$ for better exposition of data. The first and second broad step of decomposition are marked with gray fields. Note that absolute intensities of MS signals are not directly proportional to the amount of H_2 and N-impurities due to different ionization cross-sections of various molecules for the 40 eV electron beam.

Table 3 Hydrogen and nitrogen content of three NaAB samples: as-obtained (25 °C) and heated to 110 °C and 250 °C (average from two independent measurements is given); theoretical data for the as-obtained sample calculated according to the chemical formula are also shown

Element	Theory	NaLi(AB) ₂		
		25 °C	110 °C	250 °C
H	11.1%	10.9%	6.5%	4.1%
N	31.1%	27.9%	26.0%	28.5%

presence of intermolecular transformation leading to the evolution of ammonia.¹⁰

Infrared and mass spectroscopic analyses of the evolved gas show evolution of H₂ contaminated with both ammonia as well as a protonated form of the volatile NH₂BH₂ as in the case of LiAB²¹ and NaAB.¹⁰

The total mass loss of NaLi(AB)₂ (9.0%) is intermediate between the values reported for single-cation amidoboranes: LiAB (10.9%) and NaAB (6.6–7.5%).^{8–10} It is also smaller than the theoretical gravimetric hydrogen capacity (11.1%) of NaLi(AB)₂ which in the first approximation suggests that *ca.* 1/5 of the total hydrogen content remains in the amorphous solid left after thermal decomposition. The situation is, however, more complex.

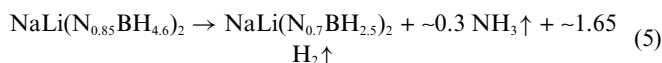
Elemental analysis of NaLi(AB)₂ and the products of its thermal decomposition confirm the evolution of hydrogen and some amount of ammonia upon heating (Table 3). Comparison of the experimental data for the as-obtained sample with the theoretical values shows a decrease of nitrogen content, suggesting that traces of ammonia are evolved already during milling, similarly as in the case of NaAB.¹⁰ Heating to 110 °C results in loss of both hydrogen and nitrogen. Further heating to 250 °C results mostly in loss of hydrogen. These results are consistent with EGA (Fig. 5); recollect that evolution of hydrogen and ammonia is observed in the first step of decomposition, while above 110 °C no ammonia is detected in the gases evolved.

Quantitative considerations based on N and H content *via* solution of a system of two linear equations show that already during milling about one ammonia molecule per three formula units of NaLi(AB)₂ is evolved:

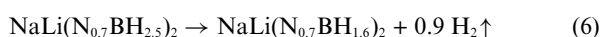


The stoichiometric formula of NaLi(N_{0.85}BH_{4.6})₂ reflects the total elemental content of the sample but it should be remembered that atomic coefficients are likely arithmetic averages of those for crystalline stoichiometric NaLi(NBH₂)₂ (*cf.* XRD) and of amorphous unidentified NaLi(N_{0.7}BH_{4.2})₂ residue.

In the first step of decomposition (75–110 °C), evolution of hydrogen and ammonia is observed:



while in the second decomposition step (130–200 °C) nearly pure hydrogen is evolved:



The amorphous product of decomposition at 250 °C contains about 3/4 of the initial N content and about 3/4 of the initial H content of NaLi(AB)₂, and its chemical formula may be approximated as NaLiN_{1.4}B₂H_{3.2}.

Conclusions

We have succeeded in the preparation and characterization of the first mixed-cation amidoborane derivative, Na[Li(NH₂BH₃)₂], with large theoretical H content (as high as 11.1 wt% – gravimetric, and 114.4 g l^{–1} – volumetric) exceeding the DOE targets. The crystal structure was solved yielding a centrosymmetric triclinic cell with two formula units inside the unit cell (*Z* = 2). Na[Li(NH₂BH₃)₂] is a rare example of an inorganic sodium–lithium compound with a unique crystal structure, containing polymeric [Li(AB)₂][–]₂ anions separated by isolated Na⁺ cations. Na[Li(NH₂BH₃)₂] is thus a genuine pseudoternary ionic salt and not a mixture or solid solution of LiNH₂BH₃ and NaNH₂BH₃, thus confirming the rule that the properties of bimetallic (pseudoternary) systems are usually not a simple superposition of the properties of single-cation (pseudobinary) components.

Na[Li(NH₂BH₃)₂] decomposes exothermally in the temperature range 75–110 °C, while releasing 6.0 wt% of hydrogen, and an additional 3.0 wt% upon further heating to 200 °C. The hydrogen evolved is contaminated with ammonia as in the case of sodium and lithium amidoborane.¹⁰ The [Na⁺ ... NH₃] cation-containing impurity is absent in the as-prepared LiNa(AB)₂, but it appears in the sample upon endothermic (partial) amorphization at 50–70 °C as judged from the IR absorption spectra. This impurity, analogous to the sodium-containing one present in the samples of NaAB ([Na(NH₃)⁺][NH₂(BH₃)₂][–]),¹⁰ *i.e.* an analogue of the [NH₄⁺][NH₂(BH₃)₂] form of ammonia borane) is charged responsible for the emission of ammonia during the thermal decomposition of Na[Li(NH₂BH₃)₂].

Note added in proof

See ref. 52 for a recent important study by Kang *et al.* which reports the synthesis and characterization of sodium–magnesium mixed-cation amidoborane: NaMg(AB)₃.

Acknowledgements

Authors would like to thank to Mr Andrew Churchard, M. Res, and the entire LTNFM staff, for help. This research was funded from 37/6PR UE/2007/7 grant of the Polish Ministry of Science and Higher Education. PhD fellowship for R.V.G. and access to the TGA-DSC-EGA analyzer was provided by Marie Curie Research Training Network ‘Hydrogen’ (EU 6th FP, MRTNCTT-2006–032474). The authors acknowledge SNBL for in-house beamtime allocation.

Notes and references

- 1 S. G. Shore and R. W. Parry, *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 6084.
- 2 J. Baumann, E. Baitalow and G. Wolf, *Thermochim. Acta*, 2005, **430**, 9; see also recent reviews: C. W. Hamilton, R. T. Baker, A. Staibitz and I. Manners, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 279; H.-L. Jiang, K. Singh, J.-M. Yan, X.-B. Zhang and Q. Xu, *ChemSusChem*, 2010, **3**, 541.
- 3 H. I. Schlesinger and A. B. Burg, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 290.
- 4 P. M. Niedenzu, Ph.D. *Dissertation*, The Ohio State University, 1990.
- 5 T. Salupo, Ph.D. *Dissertation*, The Ohio State University, 1993.
- 6 A. L. DeGraffenreid, Ph.D. *Dissertation*, The Ohio State University, 1995.
- 7 A. G. Myers, B. H. Yang and D. J. Kopecky, *Tetrahedron Lett.*, 1996, **37**, 3623.

- 8 Z. Xiong, C. K. Yong, G. Wu, P. Chen, W. Shaw, A. Karkamkar, T. Autrey, M. O. Jones, S. R. Johnson, P. P. Edwards and W. I. F. David, *Nat. Mater.*, 2008, **7**, 138.
- 9 Z. Xiong, G. Wu, Y. S. Chua, J. Hu, T. He, W. Xu and P. Chen, *Energy Environ. Sci.*, 2008, **1**, 360.
- 10 K. J. Fijalkowski and W. Grochala, *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, 2043.
- 11 H. V. K. Diyabalanage, T. Nakagawa, R. P. Shrestha, T. A. Semelsberger, B. L. Davis, B. L. Scott, A. K. Burrell, W. I. F. David, K. R. Ryan, M. Owen Jones and P. P. Edwards, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 11837.
- 12 Q. Zhang, Ch. Tang, Ch. Fang, F. Fang, D. Sun, L. Ouyang and M. Zhu, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 1709.
- 13 H. V. K. Diyabalanage, R. P. Shrestha, T. A. Semelsberger, B. L. Scott, M. E. Bowden, B. L. Davis and A. K. Burrell, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2007, **46**, 8995.
- 14 J. Spielmann, G. Jansen, H. Bandmann and S. Harder, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, **47**, 6290.
- 15 R. V. Genova, K. J. Fijalkowski, A. Budzianowski and W. Grochala, *J. Alloys Compd.*, 2010, **499**, 144.
- 16 J. M. Hoy, *Master's Thesis*, The Ohio State University, 2010.
- 17 S. Haider, Ph.D. *Dissertation*, Queen Mary University of London, 2005.
- 18 Y. S. Chua, G. Wu, Z. Xiong, A. Karkamkar, J. Guo, M. Jian, M. W. Wong, T. Autrey and P. Chen, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 5752.
- 19 Y. Zhang, K. Shimoda, T. Ichikawa and Y. Kojima, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 14662.
- 20 DeGraffenried used an ammonia trap during thermal decomposition of KAB, so ammonia could not be detected; Diyabalanage observed pure hydrogen. Salupo (ref. 5) did not investigate thermal decomposition of Eu(AB)₂ and Yb(AB)₂.
- 21 Lithium amidoborane also releases ammonia during thermal decomposition (*cf.* ESI†).
- 22 F. A. Uribe, S. Gottesfeld and T. A. Zawodzinski Jr, *J. Electrochem. Soc.*, 2002, **149**, A193; N. Rajalakshmi, T. T. Jayanth and K. S. Dhathathreyan, *Fuel Cells*, 2004, **3**, 177.
- 23 W. Grochala and P. P. Edwards, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 1283.
- 24 M. H. Sorby, H. W. Brinks, A. Fossdal, K. Thorshaug and B. C. Hauback, *J. Alloys Compd.*, 2006, **415**, 284.
- 25 L. Jelaica, J. Zhang, F. Cuevas, M. Latroche and P. Raybaud, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 18598.
- 26 F. H. Wang, Y. F. Liu, M. X. Gao, K. Luo, H. G. Pan and Q. D. Wang, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 7978.
- 27 E. A. Nickels, M. O. Jones, W. I. F. David, S. R. Johnson, R. L. Lowton, M. Sommariva and P. P. Edwards, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, **47**, 2817.
- 28 H. Hagemann, M. Longhini, J. W. Kaminski, T. A. Wesolowski, R. Černý, N. Penin, M. H. Srrby, B. C. Hauback, G. Severa and C. M. Jensen, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 7551.
- 29 Y. Filinchuk, D. Chernyshov and V. Dmitriev, *Z. Kristallogr.*, 2008, **223**, 649.
- 30 A. P. Hammersley, S. O. Svensson, M. Hanfland, A. N. Fitch and D. Häusermann, *High Pressure Res.*, 1996, **14**, 2358.
- 31 Accelrys, Inc (2007). Materials Studio 4, Accelrys, Inc., San Diego, USA.
- 32 P. E. Werner, L. Eriksson and M. Westdahl, *J. Appl. Crystallogr.*, 1985, **18**, 367.
- 33 J. W. Visser, *J. Appl. Crystallogr.*, 1969, **2**, 89.
- 34 M. Neumann, *J. Appl. Crystallogr.*, 2003, **36**, 356.
- 35 A X S Bruker (2009): *TOPAS 4.2 User manual*, Bruker A X S GmbH, Karlsruhe, Germany.
- 36 A. A. Coelho, *J. Appl. Crystallogr.*, 2003, **36**, 86.
- 37 G. S. Pawley, *J. Appl. Crystallogr.*, 1981, **14**, 357.
- 38 A. Le Bail, H. Duroy and J. L. Fourquet, *Mater. Res. Bull.*, 1988, **23**, 447.
- 39 J. Bergmann, R. Kleeberg, A. Haase and B. Breidenstein, *Mater. Sci. Forum*, 2000, **347–349**, 303.
- 40 A. Boultif and D. Louer, *J. Appl. Crystallogr.*, 2004, **37**, 724.
- 41 V. Favre-Nicolin and R. Černý, *J. Appl. Crystallogr.*, 2002, **35**, 734.
- 42 A. Spek, *Acta Cryst. A*, 1990, **46**, C34.
- 43 H. M. Rietveld, *Acta Crystallogr.*, 1967, **22**, 151; H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.*, 1969, **2**, 65.
- 44 R. J. Hill and C. J. Howard, *J. Appl. Crystallogr.*, 1987, **20**, 467.
- 45 P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B*, 1994, **50**, 17953; G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B*, 1999, **59**, 1758.
- 46 G. Kresse, J. Furthmüller, *Software V A SP*, Vienna (1999); G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B*, 1996, **54**, 11169; G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* 1996, **6**, 15.
- 47 An unidentified P1 impurity has very small unit cell volume, $V = 68.618 \text{ \AA}^3$, typical of simple stoichiometric formulas (*e.g.* NaH has volume per formula unit of *ca.* 29 \AA^3). Its content increases in samples left for a few days in the argon atmosphere.
- 48 The difference of 3.75 \AA^3 between the volume per formula unit of LiNa(AB)₂ and pseudobinary amidoboranes corresponds to an entropy difference of $\Delta S = 6.59 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, which is equivalent to a slight entropic stabilization of LiNa(AB)₂ with respect to its substrates by a ($\Delta S/T$) factor of 2.0 kJ mol^{-1} at room temperature. *Cf.* H. D. B. Jenkins and L. Glasser, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 8702.
- 49 Z. Zák and M. Kosicka, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 1978, **34**, 38.
- 50 The mixed Li and Na (1:1) compounds are actually rare; the following ones were structurally characterized according to In-formatica structural database (Medea): NaLiCO₃ (3 polymorphs), NaLiSO₄, NaLi(HCOO)₂·*x*H₂O, NaLiCdS₂, NaLiY₂F₈ (2 polymorphs), NaLiZnO₂, NaLiZnP₂O₇, Na₂Li₂Ti₆O₁₄, and mineral, Na₄Li₄Al₆Si₆S_{2.05}O_{24.85}H_{1.7}.
- 51 A. T. Luedtke and T. Autrey, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 3905.
- 52 X. Kang, J. Luo, Q. Zhang and P. Wang, *Dalton Trans.*, 2011, DOI: 10.1039/c0dt00835d, in press.

Cite this: DOI: 10.1039/c1cp22312g

www.rsc.org/pccp

PERSPECTIVE

A multifaceted approach to hydrogen storage†

Andrew J. Churchard,^{*a} Ewa Banach,^b Andreas Borgschulte,^c Riccarda Caputo,^{cd} Jian-Cheng Chen,^e David Clary,^f Karol J. Fijalkowski,^g Hans Geerlings,^{bh} Radostina V. Genova,^a Wojciech Grochala,^{ag} Tomasz Jaroń,^g Juan Carlos Juanes-Marcos,^e Bengt Kasemo,ⁱ Geert-Jan Kroes,^e Ivan Ljubić,^{fj} Nicola Naujoks,ⁱ Jens K. Nørskov,^{kl} Roar A. Olsen,^e Flavio Pendolino,^c Arndt Remhof,^c Loránd Románszki,ⁱ Adem Tekin,^{mn} Tejs Vegge,^m Michael Zächⁱ and Andreas Züttel^c

Received 15th July 2011, Accepted 10th August 2011

DOI: 10.1039/c1cp22312g

The widespread adoption of hydrogen as an energy carrier could bring significant benefits, but only if a number of currently intractable problems can be overcome. Not the least of these is the problem of storage, particularly when aimed at use onboard light-vehicles. The aim of this overview is to look in depth at a number of areas linked by the recently concluded HYDROGEN research network, representing an intentionally multi-faceted selection with the goal of advancing the field on a number of fronts simultaneously. For the general reader we provide a concise outline of the main approaches to storing hydrogen before moving on to detailed reviews of recent research in the solid chemical storage of hydrogen, and so provide an entry point for the interested reader on these diverse topics. The subjects covered include: the mechanisms of Ti catalysis in alanates; the kinetics of the borohydrides and the resulting limitations; novel transition metal catalysts for use with complex hydrides; less common borohydrides; protic-hydridic stores; metal ammines and novel approaches to nano-confined metal hydrides.

Introduction

The realisation of the hydrogen economy requires solutions to a number of problems involving production, transportation and fuel cells, but despite the significant progress made in the last decade, storage remains the key barrier to the implementation of the hydrogen economy¹ in light vehicles.

The source of this barrier is the prevailing idea that consumers will not accept diminished performance compared to their fossil fuel powered cars, and that any replacement

must therefore at least match the latter's driving range, re-fuelling time, durability, price and safety. By working back from the current performance levels, the U.S. Department of Energy (DOE) developed targets that a hydrogen storage system would have to meet to be considered a replacement. The targets, which are widely worked to, were released by the DOE in 2003 and then revised in 2009² (see Table 1) to reflect the more accurate data gathered in the meantime from prototype hydrogen powered vehicles. Though some parameters tend to get more attention than others in the literature

^a Interdisciplinary Centre for Mathematical and Computational Modelling, The University of Warsaw, Pawińskiego 5a, 02106 Warsaw, Poland. E-mail: achurch@icm.edu.pl

^b Shell Global Solutions International B.V., Grasweg 31, 1031 HW Amsterdam, The Netherlands

^c Empa, Materials Science and Technology, Hydrogen and Energy, Überlandstrasse 129, 8600 Dübendorf, Switzerland

^d ETH Swiss Federal Institute of Technology Zurich, Department of Chemistry and Applied Biosciences, CH-8093 Zurich, Switzerland

^e Leiden Institute of Chemistry, Gorlaeus Laboratories, Leiden University, P.O. Box 9502, 2300 RA Leiden, The Netherlands

^f Department of Chemistry, Physical and Theoretical Chemistry Laboratory, University of Oxford, South Parks Rd., Oxford OX1 3QZ, UK

^g Faculty of Chemistry, The University of Warsaw, Pasteura 1, 02093 Warsaw, Poland

^h Delft University of Technology, Faculty of Applied Sciences, Department of Chemical Engineering, P.O. Box 5045, 2600 GA Delft, The Netherlands

ⁱ Chalmers University of Technology, Department of Applied Physics, 41296 Göteborg, Sweden

^j Department of Physical Chemistry, Ruđer Bošković Institute, Bijenička cesta 54, P.O. Box 180, HR-10002, Zagreb, Republic of Croatia

^k SUNCAT Center for Interface Science and Catalysis, SLAC National Accelerator Laboratory, Menlo Park, CA 94025, USA

^l Department of Chemical Engineering, Stanford University, Stanford, CA 94305, USA

^m Riso National Laboratory for Sustainable Energy and Center for Atomic-scale Materials Design (CAMD), Technical University of Denmark, Denmark

ⁿ Informatics Institute, Istanbul Technical University, 34469 Maslak, Istanbul, Turkey

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c1cp22312g

Table 1 Selected US Department of Energy revised targets for hydrogen storage (published 2009)²

	Units	2010	2015	Ultimate
Gravimetric capacity	wt% usable H ₂	4.5	5.5	7.5
Volumetric capacity	kg usable H ₂ L ⁻¹	0.028	0.04	0.07
Min/max operating temp	°C	–30/50	–40/60	–40/60
Purity	% H ₂	99.97 (dry)		
System fill time (5 kg H ₂)	Minutes	4.2	3.3	2.5

Note that these are system level efficiencies (*i.e.* including the tanks, piping, control systems *etc.*, so the actual chemical store must be more efficient).

(especially gravimetric and volumetric capacity), the DOE states that all requirements should be met if the implementation of the material as a hydrogen carrier is to be successful.

The field of hydrogen storage is vast. Indicative of the effort that has gone into solving the hydrogen storage problem are the many, many systems that have been tested, but broadly, each can be placed into one of three categories:

- physical containment (*e.g.* compression and liquefaction)
- physisorption (*e.g.* adsorption of H₂ onto the surface of highly porous materials)
- chemical bonding (*e.g.* metal hydrides, ammonia)

This paper will provide a brief outline of each of these groupings before focusing on the last of them. However, it is not the intention to cover every aspect, but rather to delve deeper into a number of areas that were covered by an international research network, fittingly titled HYDROGEN,³ and we direct the reader to a number of excellent reviews for a wider introduction to the topic.^{4–8}

The first category, physical containment, is perhaps the most obvious. Simply storing hydrogen as a compressed gas has two important factors to recommend it: the ready availability of the hydrogen to the fuel cell and the relative simplicity and maturity of the technology involved. For these reasons, many of the prototype and demonstration vehicles have used compressed gas cylinders, and much work has gone into optimising design and reducing costs. Modern cylinders store H₂ at 350 or 700 bar using light carbon fibre–resin composites to provide the required tensile strength with either polymer or metal internal liners to act as diffusion barriers and a third, protective material on the outer surface. Unfortunately the non-ideal behaviour of H₂ as a gas (progressively less volume reduction is gained per unit increase in pressure) means that (at ambient temperature) the ultimate target (70 g L⁻¹) is physically not achievable, even ignoring the mass of the containment system. To compound the problem, higher pressure tanks are significantly heavier, requiring a compromise between the gravimetric and the volumetric capacity. The conclusions from a comprehensive study were that neither 350 bar nor 700 bar tanks would meet the DOE's 2015 or ultimate targets.⁹

Liquefaction of H₂ by cooling to about 20 K is just about able to meet the volumetric targets that compressed gas fails, if the volume of the tank itself is ignored. As these systems rely on open tanks to prevent a build-up of dangerous pressures, prevention of boil-off of H₂ must be carefully managed. However, liquid H₂ does not present a realistic solution for

on-board storage due to the excessive energy cost of producing liquid hydrogen (an equivalent of 30% of the fuel's energy is used in the process).

Cryo-compression, however, marries these two inadequate technologies to offer a distinctly promising alternative. Fuelling with either liquid hydrogen or cooled, compressed H₂, (likely a supercritical fluid) increases the volumetric capacity, whilst the ability to withstand high pressures reduces losses from boil-off. With a minimum of one short journey every two days, losses can be all but eliminated and if left for several days, there will still be sufficient compressed gas in the tank to allow the car to be driven a considerable distance.¹⁰ Perhaps even better, however, the system leaves the choice with the consumer: it may be filled by either cheaper ambient temperature compressed gas, which provides a lower range but may be sufficient for the driver's immediate needs, or more expensive liquid hydrogen if a longer trip is planned with a wish to avoid re-fuelling. In this way, the designers no longer need to second-guess the preferences of drivers but rather provide them with the flexibility to choose their fuel to best meet their requirements. Unfortunately the technology is not ready yet: the high-price of liquefying H₂ must still be paid, the tanks themselves are too expensive, and though improved, the volumetric capacities (45 g L⁻¹) are still below the DOE ultimate targets.¹¹

A more exotic form of physical containment is micro-encapsulation involving hollow glass spheres¹² or capillaries,¹³ and at the nano-scale, clathrates,¹⁴ where a lattice of molecules (the host) encloses and traps another type of molecule (the guest). In hydrogen storage, this typically involves hydrogen-bonded water-ice structures with voids which may be filled with H₂. The sII hydrogen clathrate hydrate may contain 4 wt% H₂ and be stable to temperatures as high as 145 K at ambient pressures, but its formation at temperatures not far below 273 K requires pressures of the order of 1000 bar.¹⁵ It has been shown that introducing small amounts of a promoter molecule (for instance, tetrahydrofuran (THF)) may stabilise the resulting hydrogen clathrates at accessible pressures of 50 bar at 280 K.¹⁶ This may come at the cost of reduced hydrogen storage capacity, however, if the promoter molecules fill up the large cages they occupy. To counter this, tuning the promoter molecule concentration in the large cages to achieve an optimal balance between clathrate formation conditions and hydrogen capacity has been proposed.¹⁷ Recent experimental results support the idea that the hydrogen content of promoted clathrates may indeed be tunable, with a reported hydrogen content of around 3.5 wt% in THF/acetone H₂–H₂O clathrates.^{18,19} However, this number does not yet meet the DOE target.

The second of the three broad categories, physisorption, consists of materials whose interaction with H₂ is characterised by the use of intermolecular forces which, as H₂ is non-polar, necessarily consist of the weaker London (dispersion) and dipole-induced-dipole interactions. Physisorption systems require very highly porous materials and the most widely studied systems reflect this: metal–organic-frameworks (MOFs), activated carbon, carbon nanotubes (and similar entities, including boron nitride analogues), zeolites, and specially crafted organic polymers.²¹ The enthalpy stabilisation of such systems is typically about 4–10 kJ mol⁻¹,^{20,21}

far less than the entropy contribution of hydrogen gas at ambient temperature ($\sim 39 \text{ kJ mol}^{-1}$) and it is therefore necessary to cool these systems to around liquid nitrogen temperature (77 K , $TS(\text{H}_2) = 10 \text{ kJ mol}^{-1}$) to achieve acceptable performance. It is also possible to overcome the entropy barrier by storing at high pressure rather than low temperature, but these systems have very deficient capacities.²²

Increasing the enthalpy of adsorption allows it to occur at higher temperatures (nearer ambient) and/or improves capacity. This may be achieved by introducing groups with a higher affinity for H_2 , typically involving dissociation of H_2 to H atoms, and so moves into the realm of chemisorption, a grey area between the second and third broad categories. A number of approaches have been investigated, such as doping carbon materials with boron,²³ doping with metals to create a 'spill-over' effect²⁴ or using 'built-in' features such as designing MOFs with more exposed cationic metal centres.²⁵ However, the increased enthalpy of adsorption manifests itself as greater heat generated on re-fuelling which may require additional components to prevent overheating, and thus a compromise must be struck. None of the physisorption systems meet the DOE targets.⁶

The third broad category, chemically bound hydrogen, is the subject of the main part of this paper. Materials containing chemically bound but easily released hydrogen typically offer high volumetric capacity and when comprised of the lighter elements may also provide a reasonable gravimetric range. There are many potential stores of this type including metal hydrides, complex hydrides,²⁶ amines and amides, ammonia boranes and their derivatives, and hydrocarbons, to list just a few general categories.

It is of course important that the hydrogen may be released from the store without too much difficulty, but for chemical stores, the corollary of easily released hydrogen is often difficult re-fuelling. There are plenty of substances, including many covered in this paper, that will release copious hydrogen upon reaction with water. The products of such reactions, however, are then too thermodynamically stable to be easily re-fuelled, requiring off-site regeneration which is expensive and often impractical.²⁷ Instead, heating the hydrogen store to release its hydrogen with an entropic driving force is preferred and, if the thermodynamics are nicely balanced, allows reversible re-fuelling *via* lower-temperature, higher-pressure enthalpic stabilisation⁵ (see Fig. 1), though this does bring with it significant heat-management issues.

It is this approach, that the hydrogen should be released by heating the store (thermal decomposition), that is universally applied in the work set out here. In order to improve efficiency it is in practice required that the waste heat of the fuel cell be used to drive this hydrogen evolution, which, though not a prescription of the DOE,²⁸ establishes an additional target that the hydrogen should be evolved by heating to no more than about 90°C .²⁹

However, for the most attractive stores either the thermal decomposition (hydrogen evolving) temperature is considerably higher than this or the refuelling (hydrogenation) temperatures and pressures are outside of the DOE targets. Where the cause of the problem lies in the kinetics rather than the thermodynamics, catalysts may present a solution,

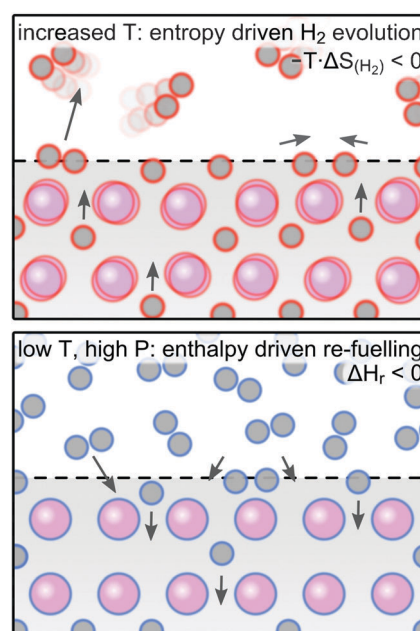


Fig. 1 The preferred method for hydrogen evolution in chemically bound hydrogen stores is heating of the hydrogen store. If the thermodynamics are correctly balanced, at higher temperatures, entropy will drive H_2 evolution (top), but at lower temperatures and higher pressures, enthalpy will drive hydrogen uptake (bottom).

and much work has been done on developing suitable candidates. In 1997, Bogdanović and Schwickardi discovered that doping sodium alanate (NaAlH_4) with small amounts of Ti compounds could significantly improve the kinetics of hydrogen evolution and uptake.³⁰ Since then, considerable attention has been paid to Ti,³¹ and many other transition metals have also been investigated.³²

The HYDROGEN network's approach to the hydrogen storage challenges was to provide new insight into long-standing, seemingly intractable problems, such as the mechanism of Ti catalysis in the alanates and the kinetics of the borohydrides, whilst also attempting to break ground in new areas such as the design of novel catalysts for metal hydride stores, and the use of MOFs to alter the properties of nano-confined metals. Thus, this paper aims to provide both in depth analysis of the more commonly found systems, and a flavour of some of the new approaches being tried (see Fig. 2 for an overview). The work uses both theoretical calculations and experimental techniques with a distinct emphasis on nano- and surface science approaches appropriate to the solid state.

In the first three sections, we are concerned with illuminating the fundamental processes involved in two key hydrogen storage systems, Ti doped alanates and the borohydrides, both examples of complex hydrides.²⁶ Slow kinetics are a fundamental problem with these materials, and we look in detail at attempts to expose the mechanisms of de- and re-hydrogenation in order to understand the origin of the problem. For the alanates (Sections I and II) this is the result of theoretical work across two research groups, whilst insight into the borohydrides (Section III) is gained from exhaustive work carried out by a third group over the last several years. These areas, particularly Ti/NaAlH_4 , have received

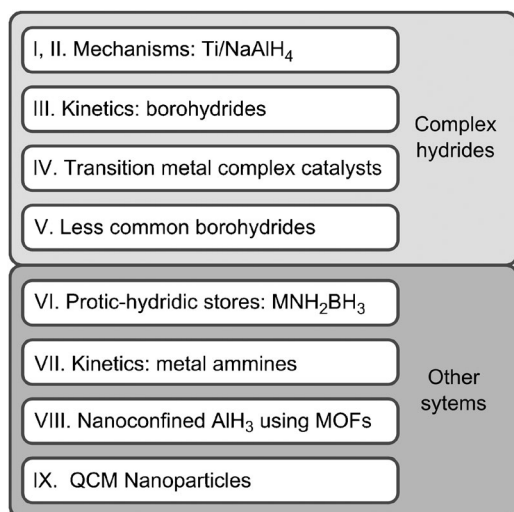


Fig. 2 Overview of this paper.

considerable attention over the last decade, and further references can be found in these sections.

Modifying the catalysts with more sophisticated ligands has not received much attention, however. Even in related fields, such as the hydrolysis of NaBH_4 , the transition metal catalysts are typically just mounted on a support,³³ and re-fuelling is still off-board. It is remarkable that such research is so rare, given that if we look at more ‘classical’ hydrogenation reactions, the design of highly intricate, tailored transition metal complexes is considered routine. Perhaps it has been assumed that the high mass of the complexes would prove too heavy for efficient storage, and whilst certainly an important concern, given a sufficiently active catalyst this problem is not insurmountable.

We consider this in the next part (Section IV), where we look first to theory to investigate how ‘orbital landscapes’ can be used to inform the design of transition metal complexes as catalysts for the reduction of hydrogen, an important step for refuelling stores such as the alanates and borohydrides. We then see how this has been applied experimentally in the early stages of work using macrocycles and chelates with Ni in the search for novel catalytic effects.

Continuing the search for new materials (Section V), this time for the store itself, we introduce an innovative screening study used to predict novel mixed metal borohydrides with improved properties, before looking at the experimental details of $\text{Y}(\text{BH}_4)_3$ and how crystal morphology and metastability can affect the kinetics of hydrogen evolution.

Moving away from the complex hydrides allows us to introduce three alternative categories of store in the later sections. The first of these focuses on systems which retain the hydridic hydrogens common to the complex hydrides but introduce protic hydrogens as well: the protic-hydridic stores (Section VI). Work that revealed the ‘perverseness law’ is outlined, followed by an experimental analysis of the amidoboranes. Derivatives of ammonia borane^{34,35} (NH_3BH_3), the amidoboranes ($\text{M}^{n+}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_n$) have a subtly different character which may be tuned to some extent by the choice of metal, and indeed mixing of different metal cations. Since Xiong *et al.*³⁶ released their paper on sodium amidoborane in 2008, more than 100 articles on such systems have been published.

Moving on from the amidoboranes, we now remove the hydridic moiety altogether and discuss the metal amines ($\text{M}^{n+}(\text{NH}_3)_x$) (Section VII). These metal complexes store hydrogen in the form of ammonia, so called ‘indirect storage’, which may then be catalytically reformed to produce hydrogen.³⁷ The chief advantage over pressurised liquid ammonia is improved safety, with a significantly lower vapour pressure³⁸ of the toxic gas. In this section we look in detail at a question relevant both to the advance of ammonia storage systems and potentially to inform other storage systems; what makes the kinetics of ammonia absorption and desorption so good?

The final two sections cover work playing on the phenomena associated with nano-confinement. We examine the potential for metal–organic frameworks to confine metals in order to make use of the improved properties of the resulting nanoparticles (Section VIII), presenting the very latest work on this area which is still under heavy research. Finally, we look at the development of the quartz-crystal microbalance technique with nanoparticles rather than thin films, thus allowing the study of confinement in all three dimensions, rather than just one (Section IX), with this highly sensitive technique.

Results and discussion

I. A theoretical model of H_2 reacting on Ti/Al(100) surfaces

The landmark discovery by Bogdanović and Schwickardi,³⁰ that pre-reacting NaAlH_4 with a titanium based compound improves the kinetics and reversibility of hydrogen absorption and desorption in sodium alanate (NaAlH_4), has motivated many attempts to elucidate the underlying mechanism. There is however still much left to be understood as to the precise catalytic role of Ti and it remains one of the key open questions in hydrogen storage.

The storage process can, in principle, be anticipated to take place through initial dissociation of H_2 to produce atomic hydrogen.³⁰ Theoretically, molecular hydrogen dissociation on pure Al surfaces is found to be kinetically unfavourable. The lowest energy barriers for H_2 dissociation on pure Al surfaces are 1.28 eV on Al(111),³⁹ 1.0 eV on Al(100),^{40,41} and 0.70 eV on Al(110).⁴² As further discussed below, Ti/Al(100) surfaces represent a sensible choice for modelling H_2 dissociation on Al with Ti in it, and several Al(100) surfaces with different Ti coverages varying from 1/18 to 1 monolayer (ML) have been studied theoretically.^{40,41,43–45}

Experiments show that Ti catalyses H_2 dissociative adsorption (and the reverse process, associative desorption) and isotope exchange experiments⁴⁶ on Ti-doped NaAlH_4 suggest that the diffusion of heavier hydrogen-containing species, such as AlH_x or NaH , represents the rate limiting step in H_2 release and uptake. In agreement, ²⁷Al *in situ* NMR spectroscopy experiments⁴⁷ reveal that a mobile species (evident at 105 ppm) carrying both Al and H atoms could provide the large scale metal-atom transport needed for rehydriding at ambient temperatures.

The fcc Ti lattice constant obtained from first-principles band-structure calculations⁴⁸ is found to be $a = 4.08 \text{ \AA}$, which is very close to the theoretical fcc Al lattice constant, $a = 4.04 \text{ \AA}$.^{40,49} Although the fcc phase of Ti has not been observed at any temperature in nature, matching lattice constants make the

pseudomorphic growth of an fcc Ti phase on Al(100) favourable at low Ti coverage.^{50,51} Low-energy electron diffraction (LEED) experiments by Kim *et al.*⁵⁰ show that, at low Ti coverage, Ti atom deposition on a clean Al(100) surface exhibits a $c(2\times 2)$ pattern, with the Ti atoms probably residing in the second layer of the substrate. Low-energy ion scattering (LEIS) measurements by Saleh *et al.*⁵¹ confirm that the surface Al atoms do indeed float on top of the Ti film at low Ti coverage, up to 1/2 ML, because the initial Ti deposition does not change the LEIS results. When the Ti coverage is increased further, Ti adatoms are instead incorporated also into the top layer of the Al substrate. For instance, the fact that half of the Al LEIS peak area remains after 2 ML Ti deposition,⁵² together with the LEED experiments,⁵⁰ suggests that in this case a $c(2\times 2)$ -Ti/Al(100) alloy surface is formed, in which half of the top layer is composed of Ti atoms.

Returning to theory, the most stable Ti/Al(100) surface model to address the catalytic role played by titanium in hydrogenation and dehydrogenation of NaAlH₄ was found to be 1/2 ML of Ti in the second layer of Al(100) surface, which has a H₂ dissociation barrier of 0.63 eV.⁴¹ Another slab model, which has, in total 1 ML of Ti in the first and third layer of Al(100), has an even lower H₂ dissociation barrier of 0.23 eV.⁴¹

In our density functional theory (DFT) calculations on H₂ + Ti/Al(100), we used the PW91 functional,⁵³ which has been shown to give good results for H₂ dissociating on the NiAl(110) alloy surface,⁵⁴ to describe the exchange-correlation energy of the electrons. The PW91 functional should give results similar to the PBE functional⁵⁵ used in ref. 40 to study H₂ dissociation on a 1/18 ML Ti/Al(100) surface. The RPBE functional,⁵⁶ used in ref. 43 and 44, typically gives higher barriers than the PW91 functional, by about 0.25 eV. The ion cores were described by ultrasoft pseudopotentials.⁵⁷ A plane wave basis set was used for the electronic orbitals, with a cutoff energy of 400 eV. The Brillouin zone was sampled by the Monkhorst-Pack⁵⁸ method, using a set of $12 \times 12 \times 1$ *k*-points. The $c(2\times 2)$ -Ti/Al(100) slabs are obtained by replacing half of the Al atoms with Ti atoms in a specific layer(s) with a $c(2\times 2)$ pattern. The slab interlayer distances (initially *a*/2) were relaxed by applying the quasi-Newton minimisation method in the slab optimisation, while they were subsequently kept fixed at their relaxed values in the calculations on H₂ dissociation. The slab geometries were converged to within 0.01 Å, based on tests of adding more Al layers at the bottom of the 4-layer slab, going from 4 layers to 8 layers. The H₂ dissociation barrier heights presented were obtained using the adaptive nudged elastic band (ANEBS) method.⁵⁹ Both initial and final configurations have the same centre of mass X and Y coordinates of the H₂ molecule. In all initial H₂ gas phase configurations, H₂ is 4.0 Å above the surface, and parallel to the surface with a bond length of 0.755 Å. Final dissociated H–H configurations describe the relaxed atomic chemisorption minima on the slab.

The barrier height of H₂ dissociation on a pure Al(100) surface (Model-1) was found to be 1.03 eV employing a $(\sqrt{2}\times\sqrt{2})R45^\circ$ unit cell [0.96 eV when employing a (2×2) unit cell], with H₂ dissociating from the initial hollow site to the final two neighbouring bridge sites (Fig. 3(a)).

At 1/2 ML coverage, the energetically preferred structure has the Ti atoms present in the second layer with a $c(2\times 2)$

pattern (Model-2). At 1 ML coverage, the energetically preferred structure employing a four-layer slab model has the Ti atoms present in the first and third layers, again in a $c(2\times 2)$ structure, with the Ti atoms in the third layer being underneath the Ti atoms in the first layer (Model-3). In Model-2, the presence of Ti lowers the barrier for H₂ dissociation from 0.96 eV for a pure Al(100) surface (Model-1) to 0.63 eV with H₂ dissociating from bridge to top sites (Fig. 3(a)). The reactions for both Model-1 and Model-2 are endothermic processes, with chemisorption energies of 0.34 eV and 0.30 eV, respectively.

Model-3 seems to be the energetically most favourable model for H₂ dissociation. It has a late barrier of 0.14 eV (*r*_{H–H} = 1.50 Å) when employing a $(\sqrt{2}\times\sqrt{2})R45^\circ$ unit cell (the barrier is 0.23 eV when employing the (2×2) unit cell), see Fig. 3(b), with H₂ dissociating from top Ti to bridge sites. There is a deep molecular chemisorption well, with a depth of 0.45 eV, in front of the dissociation barrier (Fig. 3(b)).

Models with 1/4 to 1 ML coverages, with the Ti atoms present only in the first layer, have been found to exhibit even lower barriers to H₂ dissociation, but these show much less stable binding of Ti in Al(100) slabs, and the Ti–Ti distances

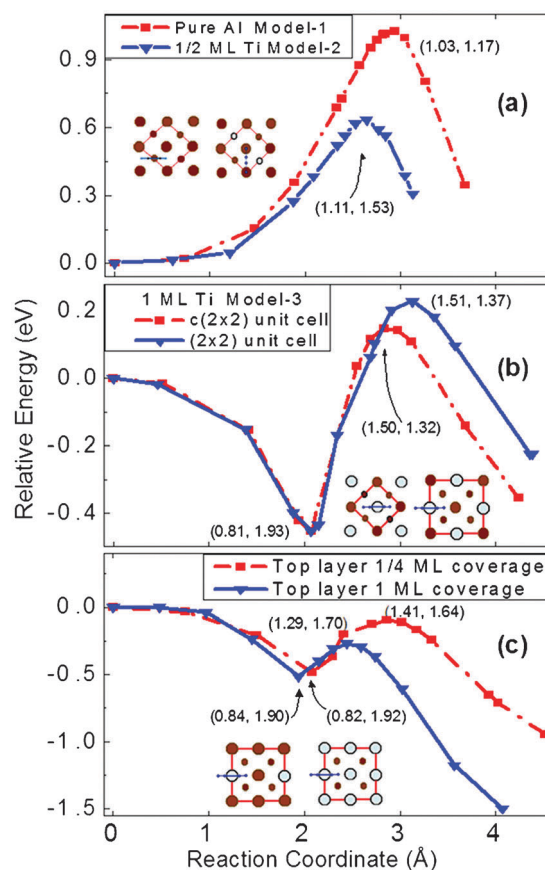


Fig. 3 Reaction paths for H₂ dissociation, unit cells, (*r*, *Z*) for the barriers and wells are given, respectively, with distance units in Å. Large (small) brown and light blue spheres represent Al and Ti atoms, respectively, in the first (second) layer. Initial and final H–H configurations are indicated by small dark blue spheres for the atoms. (a) Model-1 and Model-2 results obtained with $(\sqrt{2}\times\sqrt{2})R45^\circ$ unit cells; (b) Model-3 results obtained with $(\sqrt{2}\times\sqrt{2})R45^\circ$ and (2×2) unit cells; (c) 1/4 ML and 1 ML coverage results, obtained with Ti in the first layer employing (2×2) unit cells.

(exceeding 5.0 Å) in these structures are in disagreement with the values obtained in EXAFS experiments.⁴³ At the Ti coverage of 1/4 ML with Ti in the top layer (Fig. 3(c)), employing a (2×2) surface unit cell (corresponding to model 4 of Muckerman and coworkers⁴³), the Ti binding energy is 1.0 eV per Ti atom higher (more unfavourable) than that in our Model-3. An ANEB barrier search performed by us shows that, for the 1/4 ML Ti covered slab for H₂ dissociation, a molecular chemisorption well appears above a top Ti atom (Fig. 3(c)), and the energy of this well is 0.50 eV lower than the gas phase energy. Next a barrier appears with a height that is 0.10 eV lower than the gas phase energy. The chemical reaction described is an exothermic process, with a chemisorption energy of −0.94 eV. A similar, low coverage study has been conducted for “isolated” Ti, in a 1/18 ML low coverage surface with Ti in the top layer, employing a (3√2×3√2)R45° unit cell.⁴⁰ On this surface, the molecular chemisorption well also appears and the depth of the well is 0.30 eV. The barrier height is 0.10 eV lower than the gas phase energy. The energy of Ti for this case should also be close to the 1/4 ML coverage case. Thus, the results of the 1/18 ML Ti covered surface,⁴⁰ employing a (3√2×3√2)R45° unit cell are in agreement with our results for the 1/4 ML Ti covered surface.

This study suggests that, to promote H₂ dissociation, the amount of Ti added should be high enough to provide, at least locally, a c(2×2)-Ti/Al(100) surface alloy with a Ti coverage of 1/2 ML, where Ti atoms are present in the second layer.

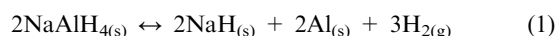
Model-3 discussed has a slightly higher binding energy than Model-2 by 0.23 eV per Ti atom, but it has a lower barrier for H₂ dissociation. Experimental growth of face-centered-cubic titanium on the Al(100) surface^{50–52} generally shows that Ti atoms prefer to be in the subsurface layer at low Ti coverage (less than 1/2 ML) and also in the surface layer at high Ti coverage (about 2 ML). The presence of the adsorbed hydrogen on the Ti/Al(100) surface could stabilise the surface Ti at a temperature of 200 °C.⁶⁰ XRD experimental work by Kang *et al.*⁶¹ confirmed that the metastable *LI*₂ type of TiAl₃ (a crystal type of Model-3) does have a catalytic effect on the reversible dehydrogenation in NaAlH₄. Thus, we conclude that Model-3 may be highly relevant to the description of H₂ dissociation on the Ti/Al(100) surface if the amount of Ti present is high enough.

II. Investigating the mechanism of hydrogenation in transition metal doped NaAlH₄: a cluster model

In the second of our theoretical studies⁶² on the mechanism of catalytic de- and re-hydrogenation in transition metal (Ti and Sc) doped sodium alanate (NaAlH₄), our principal aim was to design cluster model systems that would be small enough for the high level computational treatments to still be feasible, while simultaneously being sufficiently representative of the real-world bulk materials.

It is typically considered that the dehydrogenation of NaAlH₄ follows a two step process. In the first step NaAlH₄ undergoes a solid state conversion to Na₃AlH₆, which in turn decomposes to NaH. Both steps are accompanied by the evolution of H₂ and forming of the metallic Al phase. However, reasoning on the basis of earlier thermodynamic

observations,⁵ Balema and Balema⁶³ proposed a simpler one-step process of the threefold dehydrogenation:



as a result of which the observed Na₃AlH₆ phase is assumed to form only subsequently, *via* the side reaction of the NaAlH₄ reactant with the growing NaH phase.

For this study we employed density functional theory (DFT, B3LYP/6-31 + G(d,p)) for the geometry optimisations and coupled cluster theory (CCSD(T)/6-311G(2df,p)) for the subsequent refinement of the energy profiles. In the calculations on the Ti-doped NaAlH₄ slabs we also used a periodic DFT approach at the BLYP/DZP level.

We commenced from an essentially simple stoichiometry (1) of the otherwise exceedingly complex solid state reaction. This inspired us to devise a model reaction system based on a minimal sensible number of atoms. In line with (1), this system consisted of two molecules of NaAlH₄ and one transition metal (TM) atom (Ti or Sc). Its particular initial configuration, from which an unconstrained geometry optimisation was then initiated, was assembled by placing the Ti (Sc) atom at the centre of the two NaAlH₄ units in a crystal-like configuration. During the optimisation, a remarkable coordination complex resulted, in which two H atoms end up residing solely on the TM centre, whereas four other hydrogen atoms bridge the TM and Al atoms in pairs. Such a 13 atom model system (M1, Fig. 4) was the starting point for studies into the possible manners of dehydrogenation and the corresponding role of the TM atoms in the process. Similar complexes were found in the periodic DFT studies of Liu and Ge,⁶⁴ who placed Ti atoms in the interstices of the NaAlH₄ bulk, as well as in the DFT studies of Marashdeh *et al.*,⁶⁵ who dealt with the interactions of Ti with medium-sized NaAlH₄ clusters.

Our calculations⁶² indicated that the H₂ production and its subsequent release from the model systems occurs according to a unique two-step mechanism, whose scheme is faithfully followed by the three successive dehydrogenations. In the first step, one of the H–Al bonds forming an Al–H–Ti bridge breaks, and the corresponding H atom combines with one of the hydrogens bonded solely to the TM (TS1, Fig. 4). The two assemble into the H₂ molecule, which is not immediately released but, once formed, becomes side-on (η²-) bonded to the TM centre (M2, Fig. 4). In the second step, the H₂ ligand leaves the coordination sphere. The chemistry of η²-H₂ coordination complexes has been described previously,⁶⁶ and their role in the context of dehydrogenation of the TM doped NaAlH₄ was also analysed in a recent study.⁶⁷ Although the observed mechanism was completely analogous for the Ti and Sc centres, some considerable differences were seen in the reaction energy profiles.⁶²

We next confirmed that the model systems exhibit unambiguous kinetic stability when fitted into the (001) surface of the NaAlH₄ crystal. This was expected from the relative positions of the Al and Na atoms, which approximately retain their crystal-like configuration (Fig. 4). Thus only a minor local reorganisation of the crystal structure is brought about when the TM atom is placed in the surface interstice. However, the comparison between the gas and solid phase relative energies

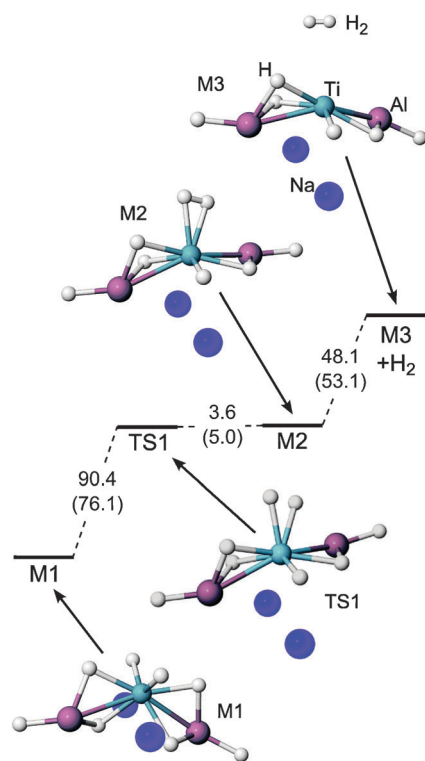


Fig. 4 Stationary structures and zero-point energy corrected reaction profile (kJ mol^{-1}) corresponding to the first dehydrogenation from the minimal $\text{Ti}(\text{NaAlH}_4)_2$ model system (M1). Energy differences calculated at the CCSD(T)/6-311G(2df,p) level (B3LYP/6-31+G(d,p) values given in parentheses). The colours of the spheres represent: pink—Al, green—Ti, blue—Na, white—H.

proved more problematic. Five systems of decreasing complexity, from the 145 atom three-layered slab to the 13 atom minimal model system, were tested. The barriers to the first step, *i.e.* the formation of the $\eta^2\text{-H}_2$ complex, exhibited unpredictable oscillations between systems due to long range relaxation effects in the bulk. On the other hand, the second step, during which the H_2 molecule leaves the coordination sphere, is reliably described by using only the minimal number of atoms.

In summary, as well as being remarkable in their own right, the model systems studied here have shed more light on the role of TM catalysts in the processing of hydrogen in sodium alanate. This is all the more important since relatively few studies have dealt with the possible appearance of a TM coordinated reaction centre.^{64,67} In particular, the mechanism deduced from this study directly addresses each of the three recently proposed catalytic roles⁶⁸ that the TM atoms could fulfil: (1) rupture of the H_2 bond, (2) rupture of the H-AlH_3 bonds, and (3) bringing the nearby Al atoms closer *via* coordination to produce the observed Al phase. Finally, the minimal models could be directly relevant to the reactions in solutions and in nanoclusters.

III. Dynamic processes in solid and liquid borohydrides

As fellow members of the group of complex hydrides, the borohydrides have much in common with the alanates, discussed in Sections I and II, but present a different set of thermodynamic

and kinetic opportunities and challenges. The lightest member, LiBH_4 has nearly 14 wt% hydrogen capacity, even allowing for one H to remain in the store as LiH , and over 90 g L^{-1} volumetric capacity (ignoring powder packing inefficiencies).⁶⁹ Unfortunately, though, the H_2 desorption temperatures are too high and the kinetics too slow.⁷⁰ In a joint experimental and theoretical approach, we investigated the thermodynamic properties and the hydrogen sorption kinetics of the complex hydrides, paying special attention to the borohydrides.

The study of key thermodynamic parameters such as the heat or entropy of reaction requires the measurement and calculation of the reaction products and intermediates and their stability.⁷¹ A combination of DFT-calculations and pressure-composition isotherms for NaBH_4 revealed the reaction path, enthalpy and entropy of the decomposition of NaBH_4 ($\Delta_r H = +108 \text{ kJ mol}^{-1}$ of H_2 and $\Delta_r S = 133 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ of H_2 , $T = 650^\circ\text{C}$).⁷²

The study of the decomposition reaction kinetics of LiBH_4 highlighted the importance of kinetic modelling including the pressure dependence of the reaction.⁷³ To examine the origin of the slow kinetics, we investigated the hydrogen mobility in light weight complex hydrides in great detail. The hydrogen mobility in the bulk of these compounds was measured as a function of temperature on a microscopic scale using inelastic and quasielastic neutron scattering. From the neutron studies on solid samples, rotational jump diffusion of a BH_4 tetrahedron is the dominant process in the solid.⁷⁴ Within this process, no material is transported. The slow translational hydrogen transport rate was confirmed by macroscopic mobility measurements and nuclear magnetic resonance spectroscopy.⁷⁵ The measurements give direct evidence of a macroscopic diffusion of BH_4^- ions as well as atomic exchange of hydrogen between the anions. In the liquid phase of LiBH_4 above 553 K, relatively fast translational diffusion of the BH_4^- units is found.⁷⁶ The measured diffusion coefficients are in the $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ range at temperatures around 700 K. In the liquid, the atomic hydrogen deuterium exchange rate is comparable to the decomposition rate.⁷⁷ Experiments using femto-second spectroscopy complete the picture of the hydrogen dynamics in LiBH_4 shedding light on the energy transport in this system.⁷⁸

Fig. 5 summarises the various processes and depicts their relevance for hydrogen sorption. We estimate the characteristic length by which each process has proceeded within one second, which corresponds to a diffusion length for diffusion, or the velocity by which an atomic step (*e.g.* H-D exchange) would proceed through the solid. We compare these numbers to the characteristic speed needed to fill a hydrogen tank of around 100 l in 120 s (dashed line in Fig. 5). If the gas convection is fast enough between the grains, the corresponding velocity required for exchanging hydrogen in the grains to achieve the desired fuelling speed is shown in the grey band. As an ordinate we chose the characteristic energy of the process, either the activation energy or the energy needed to trigger the process. The figure demonstrates that processes not involving mass transport are very fast and thus cannot be rate-limiting. However, all processes involving mass transport are too slow in the solid to reach the rates required for a technical application. In the liquid, however, diffusion is fast enough.

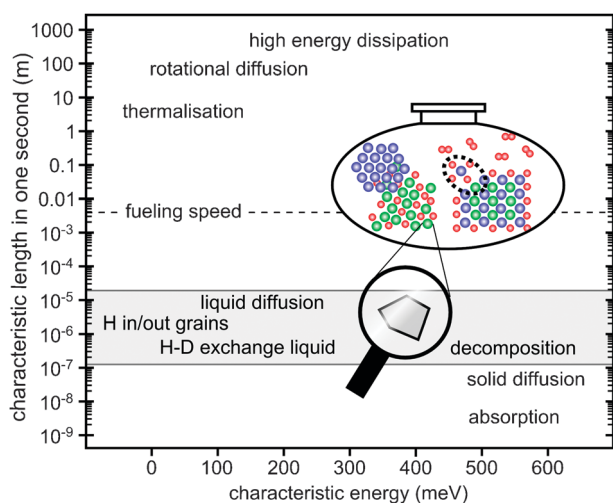


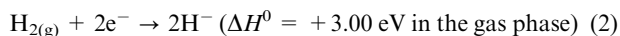
Fig. 5 Overview of the dynamic processes in solid and liquid borohydrides, see text for details. The magnified region illustrates some microscopic processes taking place during formation and decomposition of complex hydrides.

In addition, the observed H–D-exchange as a measure of the rate of B–H bond breaking and formation is of the order of the decomposition rate. We therefore propose that the nucleation and growth of the solid products B and LiH are the rate-limiting step. The corresponding activation energies are relatively high resulting in a high temperature required to overcome these barriers and catalysts might be used to reduce these barriers.

IV. Investigating Ni complexes as novel hydrogen store catalysts

Slow kinetics need not be the end of a material if the thermodynamics are good; as we have seen with Ti/NaAlH₄, discovery of a catalyst may transform the prospects of a material. This was the subject of another investigation, attempting to design a new class of catalysts based on transition metal complexes leading to experiments involving nickel macrocycle complexes.

Formation of hydride stores using gaseous H₂ as reagent is formally a redox reaction:



An initial study was carried out on the various possible spatial arrangements of frontier orbitals ('orbital landscapes', see Fig. 6) that may lead to the facile reductive splitting of H₂ by mono- or bi-nuclear catalysts made up of, or on the surface

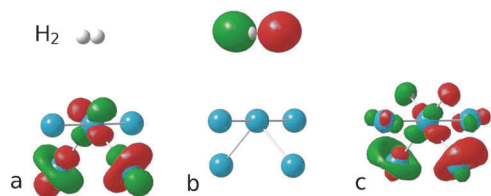


Fig. 6 An example of reductive 2e^- activation of H₂ on a model PdPd₄ cluster. (a) HOMO of the d¹⁰ complex, Pd⁰(Pd⁰)₄ with the tetracoordinate Pd⁰ metal center (a butterfly coordination with four other Pd atoms), and the H₂ molecule far distant. (b) LUMO of H₂. (c) LUMO + 1 of the dihydride complex of the Pd₅ cluster, (H⁻)₂Pd^{II}(Pd⁰)₄. Reproduced with permission from ref. 79.

of solids containing, s, p, d or f-block metals.⁷⁹ Using the insights obtained from this theoretical study, we began experimental work on developing a new class of late transition metal catalysts for use with complex hydrides, taking account of such orbital considerations.

Previous investigations of the transition metals typically involved elemental metal or simple salts, leaving little room for improvement beyond their inherent level. Instead, we targeted metal complexes, which afford the ability to tune the properties of the metal centre by judicious choice of ligand type and geometry, making new metal systems available (such as higher oxidation states) and offering the ability to further improve the performance of those showing promise. It had been previously reported that the value of the thermal decomposition temperature, T_{dec} , is linked to the value of the standard redox potential for the M^{n+}/M^0 redox pair by a monotonic relationship.⁵ From this, it was hoped that using the well-known effects of ligation on a metal centre's redox properties, new stable transition metal complexes with hydride, borohydride or even alanate ligands could be made. These should be stable enough to be introduced into complex hydride stores and may then show a catalytic role similar to that of Ti with the alanates.

Our first choice of metal was Ni, as the platinum group metals find myriad applications as hydrogenation catalysts, and whilst Pd and Pt present problems in terms of cost and availability, Ni is cheap, abundant, and also lighter than its group 10 congeners. For ligands, we decided to start with macrocycles, due to the greater stability they provide to the complex relative to separate monodentate groups and even open-chain polydentate ligands, thanks to the macrocyclic effect.⁸⁰

Results for Ni(cyclam)(BH₄)₂ (cyclam = 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane, a 14 member ring with 4 N donors, that forms strongly bonded complexes with Ni(II)⁸¹) showed the validity of the approach, with the characterisation of two isomers, *cis*- and *trans*-, of a stable, easily synthesised Ni(II) complex⁸² with direct metal–borohydride coordination⁸³ (Fig. 7). The stabilisation was impressive: Ni(BH₄)₂

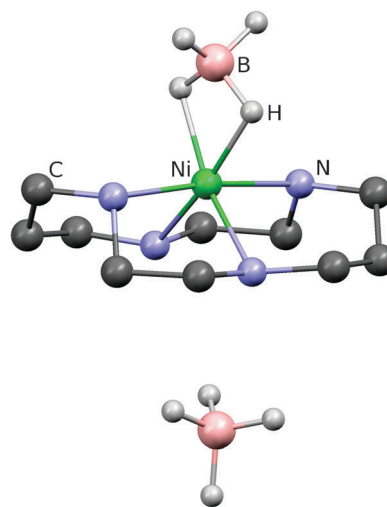


Fig. 7 Structure of *cis*-Ni(cyclam)(BH₄)₂ determined by single-crystal X-ray diffraction (H attached to C and N have been omitted for clarity).

(with no other ligands) decomposes below $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, whilst *trans*-Ni(cyclam)(BH₄)₂ survives to $170\text{ }^{\circ}\text{C}$. The slightly lower decomposition temperature of the *cis* isomer, at $140\text{ }^{\circ}\text{C}$, was expected, as the two Ni bound bridging hydrogens are next to each other, providing a more viable decomposition pathway. The stabilisation of the inherently unstable Ni–BH₄ connection *via* ligation is the first indication that similar complexes of late transition metals may be utilised as hydrogenation catalysts on an equal footing with their unligated early transition metal counterparts.

The next systems investigated were the related 12 and 14 member thioether rings, 12aneS₄ and 14aneS₄ (12aneS₄ = 1,4,7,10-tetrathiacyclododecane, 14aneS₄ = 1,4,8,11-tetrathia-cyclotetradecane). These systems showed considerably less stability in complex hydride hydrogen stores, reacting vigorously to form a black solid, and so proved less promising (though they were found to possess interesting magnetic behaviour with the facile addition/removal of two equivalents of water⁸⁴).

Attention is now focused on the tetraphosphine complex, Ni(PP₃)(BF₄)₂, (PP₃ = tris[2-(diphenylphosphino)ethyl]phosphine). The PP₃ ligand is a chelate rather than a macrocycle, with the potentially advantageous property of enforcing a *cis* geometry, and is a logical next step in donor strength after amines and thioethers. It forms [NiH(PP₃)]BF₄ by reaction with complex hydrides either in solution⁸⁵ or mechanochemical synthesis,⁸⁶ and has shown itself to be resistant to destruction even from such powerful reducing agents as LiAlH₄.

Though none of the systems yet tested have shown the required catalytic behaviour, the approach has been shown to be sound, and with a bewildering array of ligands, which may be combined with any of a number of metals, in numerous different geometries, it seems the field is wide open for exploration.

V. The less common borohydrides—in theory and practice

In this final section on the complex hydrides, we look at the network's study of the less common borohydrides. The first area is an in depth experimental study of Y(BH₄)₃, investigating its synthesis, the hydrogen evolving thermal decomposition and the influence of phase-related phenomena, whilst the second is an innovative large scale screening for novel borohydrides with improved properties using theory.

Although Y(BH₄)₃ is a hydrogen-rich compound (9.1 wt% H), and the evolved H₂ is not significantly contaminated with B_xH_y, it would not serve as a practical large-scale hydrogen store as it has some serious drawbacks. Firstly, H₂ is evolved at too high a temperature for use with PEM fuel cells.⁵ Secondly, this system releases only 76% of its total H content below $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Thirdly, the thermal decomposition of Y(BH₄)₃ turns out to be a complicated multi-step process which is likely to result in problems with reversibility (*i.e.* with refuelling). Another issue hampering potential application of yttrium compounds as H₂ stores is related to the price of yttrium, which—albeit two orders of magnitude cheaper than the lightweight scandium—is still considered to be a rather expensive metal.⁸⁷

However, Y(BH₄)₃ is still interesting as a potential parent compound for some modified borohydrides of superior hydrogen content, as mixed-cation borohydrides,⁸⁸ or proton–hydride hydrogen stores, *e.g.* Y(BH₄)₃·xNH₃. Such systems are still of

interest for on-board hydrogen storage in helping to understand how the properties of hydrogen storage materials can be tuned by manipulating crystal structure or composition (and might be of some significance for small-scale applications where the cost of materials is of less importance). Recently, numerous novel metal borohydrides have been synthesised and investigated,^{89,90} but the only universal method used for the preparation of solvent-free transition metal borohydrides is mechano-chemical metathesis of transition metal halide and alkaline metal borohydride:



Such a synthesis presents several serious drawbacks including difficulties in scaling-up to industrial quantities, and produces a by-product alkali metal halide (M'X) which is difficult to separate and therefore decreases the amount of hydrogen stored, as well as possibly influencing the thermal decomposition mechanism, complicating its study.⁹¹

In our study,⁹² we investigated a broad spectrum of previously published and novel methods of synthesis of solvent-free Y(BH₄)₃. Thirteen reaction pathways failed to deliver the desired product. Dry Y(BH₄)₃ (in a fine mixture with LiCl) could only be obtained by brief high-energy disc milling of the LiBH₄ and YCl₃ precursors, as recently reported.⁹⁰ Interestingly, the other possible analogous reactions: YCl₃ + NaBH₄, YF₃ + LiBH₄ and YF₃ + NaBH₄ did not lead to the expected metathesis products.

Upon investigating the behaviour of Y(BH₄)₃, we found⁹² that slow thermal decomposition of Y(BH₄)₃ starts above $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ (temperature ramp at 10 K min^{-1}) with a significant acceleration of hydrogen evolution above $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Fig. 8). Traces of boranes were detected in the evolved H₂ using time resolved infrared spectroscopy and mass spectrometry. The nature of the solid state decomposition products depends on the initial sample composition as well as the other reaction conditions. With increasing temperature, other groups have detected powder X-ray diffraction reflections from YH₃, YH₂, and YB₄^{93,94} together with unidentified intermediates, while in our investigations only amorphous thermal decomposition products have been observed. During the heating to *ca.* $200\text{ }^{\circ}\text{C}$

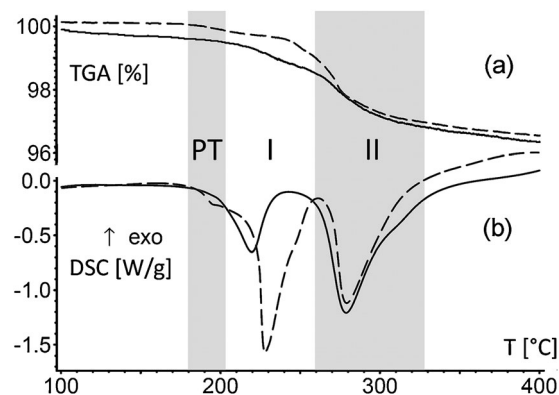


Fig. 8 TGA (a) and DSC (b) curves of thermal decomposition of LT-Y(BH₄)₃ (dashed line) and HT-Y(BH₄)₃ (solid line). Heating rate 10 K min^{-1} . PT—phase transition region, I, II—the first and the second decomposition stages, respectively. Modified by permission of the Royal Society of Chemistry after ref. 92.

a phase transition takes place to a novel cubic polymorph,⁹² later shown to adopt the $Fm\bar{3}c$ space group.⁹³

The high-temperature polymorph of yttrium borohydride is metastable under ambient conditions, and could be prepared by heating LT- $Y(BH_4)_3$ up to 194–216 °C followed by rapid cooling. The HT-form of $Y(BH_4)_3$ decomposes at lower temperature than the as synthesised LT-form,⁹⁵ releasing roughly the same amount of H_2 (ca. 3.5 wt% up to 400 °C, molar ratio ca. 1 : 3 $Y(BH_4)_3$: LiCl). In addition, the apparent activation energy calculated using the Kissinger approach⁹⁶ (at the maximum of thermal decomposition rate) is remarkably higher for the LT polymorph, than for the HT form. The striking 3-fold difference of activation energy connected with the first step of thermal decomposition (at ca. 200–260 °C) gives evidence for significant kinetic improvement of the thermal decomposition process due to the LT \rightarrow HT phase transformation. Our study of the non-isothermal kinetics of the thermal decomposition process of $Y(BH_4)_3$ testifies how strongly the phase transitions may influence H_2 desorption from borohydride stores of H_2 fuel.⁹⁵ The challenge for the future is to apply these lessons to systems where the stability of either the hydrogenated or depleted phase is a problem, but where the cost of materials is less of an issue.

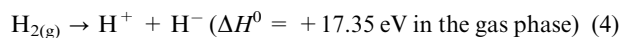
Now looking at an entirely different group of less common borohydrides and a different methodology for studying them; we briefly examine theoretical predictions for the properties of ternary (mixed cation) borohydrides determined by large scale screening.

As already discussed, the borohydrides have very attractive volumetric and gravimetric capacities, but to summarise the problems of the binary metal borohydrides: the alkali metal based compounds are too stable, the alkali earth compounds are kinetically too slow and practically irreversible, whilst the transition metal borohydrides are either unstable or irreversible. These contrasting characteristics, however, present the possibility that the mixing (alloying) of these borohydrides might provide a material with optimised properties. For this purpose, a computational screening study was performed to find the most promising ternary metal borohydrides using DFT.⁹⁷ Alloys were produced by mixing one alkali metal atom, Li, Na, or K (M_1) with one alkali, alkaline earth or 3d/4d transition metal atom (M_2) plus two to five BH_4 groups, i.e., $M_1M_2(BH_4)_{2-5}$, using a number of model structures with trigonal, tetrahedral, octahedral and free coordination of the metal borohydride complexes. This screening study predicted 20 structures out of 753 as being potentially stable alloys with promising decomposition energies. Amongst them, $M_1(Al/Mn/Fe)(BH_4)_4$, $(Li/Na)Zn(BH_4)_3$ and $(Na/K)(Ni/Co)(BH_4)_3$ alloys were found to be the most promising. Several of the alloys have been experimentally synthesised,^{98–100} showing the use of screening techniques to find potential candidate materials for hydrogen storage is a valuable tool.

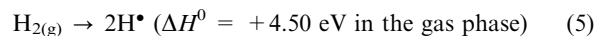
VI. Amidoboranes as proton–hydride hydrogen stores

Proton–hydride stores retain the hydridic hydrogens in common with the complex hydrides discussed until now, but include protic hydrogens too, giving them quite different properties.

The coupling reaction between protons and hydride anions (where both species are bound in various chemical compounds or within a single phase) usually leads to the facile evolution of H_2 . The reverse process, heterolytic activation of H_2 :

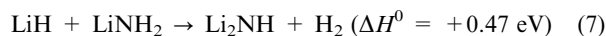
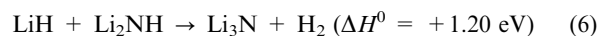


(which is formally a disproportionation reaction) is thus more difficult to achieve than homolytic activation:



Despite reaction (4) being thermodynamically uphill, heterolytic activation may indeed be achieved if the resulting proton and hydride anion form sufficiently strong chemical bonds to other elements in the reaction products. This happens for many second period p-block elements, but there are also a wide variety of transition-metal-based synthetic molecules known to be capable of heterolytically activating H_2 under quite mild conditions. Some recently developed systems include phosphine complexes of Ru, Ni, Pd, and Pt, nitrosyl derivatives of Re, mononuclear Ir species, Rh–S and Ti–S compounds, Ir_2 –S, Rh_2 –S, binuclear RuW–S, NiFe–S, and many polynuclear cluster complexes,¹⁰¹ to mention just a few.

Over the last decade, several important lightweight hydrogen storage materials have been developed that are able to attach hydrogen *via* the heterolytic splitting of H_2 .¹⁰² The thermal decomposition of these systems proceeds according to the following representative equations, listed here with their standard reaction enthalpy values, ΔH^0 :



The majority of reactions evolving hydrogen from proton–hydride stores require thermal activation and proceed with reasonable speed only at elevated temperatures; for example, the reaction depicted in eqn (6) proceeds only at temperatures above 325 °C, the one shown in eqn (7) above 150 °C.

Our work¹⁰³ has helped to systematise important properties of proton–hydride stores, noting that a fatal ‘*perverseness law*’ applies: the higher the effective H content (i.e., that which is released as H_2), the higher the temperature needed to desorb it completely (Fig. 9). The increase in T_{dec} simply reflects the progressive thermodynamic stabilisation of the proton–hydride store and the decreasing polarisation of $H^{\delta-}$ and $H^{\delta+}$ as the effective H content increases. Take for example the NH_xBH_x family: the absolute values of the effective charges on the hydride anion and proton are smaller for $NHBH$ than the corresponding values for ionic NH_4BH_4 ; electrostatic $H^{\delta-}$ – $H^{\delta+}$ coupling is therefore more difficult for the former species and thus requires a higher temperature to desorb H_2 .¹⁰⁴

Regrettably, most proton–hydride stores offering hydrogen release at the mildest temperatures (for example $Mg(NH_3)_2(BH_4)_2$) do so exothermically and thus are not on-board reversible. Despite this, the amidoboranes seemed worthy of further investigation thanks to a number of promising attributes, such as their high hydrogen content (8–13.5%) and low temperature of hydrogen evolving decomposition, under 100 °C (see Table 2). Currently the amidoboranes of the alkali metals (Li, Na, K),^{36,105–109} alkali earth metals (Ca, Sr),^{110–112}

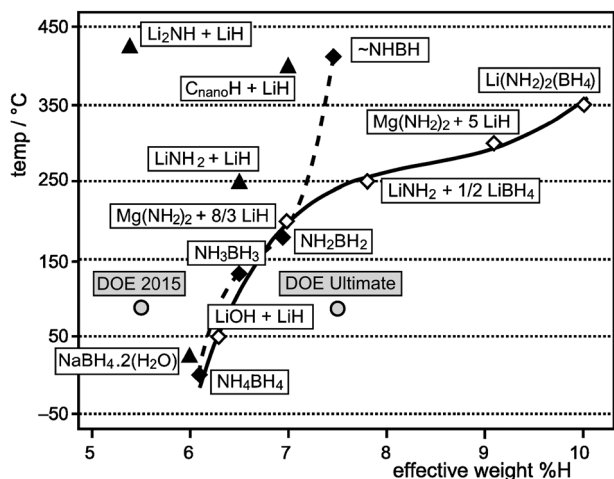


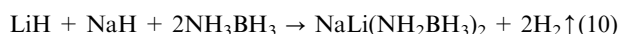
Fig. 9 Practical T_{dec} for several important proton-hydride hydrogen storage systems along with their effective wt% hydrogen content. Materials that obey the 'perverseness law' are marked by diamonds. The NH_xBH_x stores are identified separately (filled diamonds) and the positions represent release of only one equivalent of H_2 i.e. $\text{NH}_x\text{BH}_x \rightarrow \text{NH}_{x-1}\text{BH}_{x-1}$. The lines have been introduced as a guide for the eye for these two different families of proton-hydride stores. Exceptions to the rule are marked with filled triangles and DOE targets are indicated. Modified with permission after ref. 103.

Table 2 Comparison of hydrogen content and temperature of thermal decomposition of several amidoboranes and ammonia borane (the precursor)

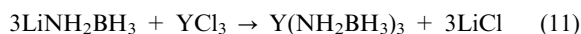
Cation	Formula	Symbol	H%	Dec./°C
Lithium	LiNH_2BH_3	LiAB	13.5	92
Sodium	NaNH_2BH_3	NaAB	9.4	89
Li + Na	$\text{Na}[\text{Li}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_2]$	$\text{NaLi}(\text{AB})_2$	11.1	75
Yttrium	$\text{Y}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_3$	$\text{Y}(\text{AB})_3$	8.4	80
—	NH_3BH_3	AB	19.4	112

transition metals (Y, Yb, Eu)^{113,114} as well as bi-metallic compounds (Na–Li, Na–Mg)^{115,116} are known.

For the systems we investigated, the alkali metal amidoboranes, LiAB, NaAB and $\text{NaLi}(\text{AB})_2$ are easily synthesised in a one step dry mechanochemical reaction using AB as a precursor:



Yttrium amidoborane is synthesised by milling LiAB with YCl_3 in a metathetical reaction:



The synthetic procedure used meant it was not necessary to purify the alkali metal amidoboranes, but for $\text{Y}(\text{AB})_3$, all attempts at separation from the LiCl by-product were unsuccessful, reducing its effective hydrogen capacity to 4.9%.

The amidoborane products react vigorously with water, unlike ammonia borane. These amidoboranes have similar thermal properties—they all decompose at temperatures below

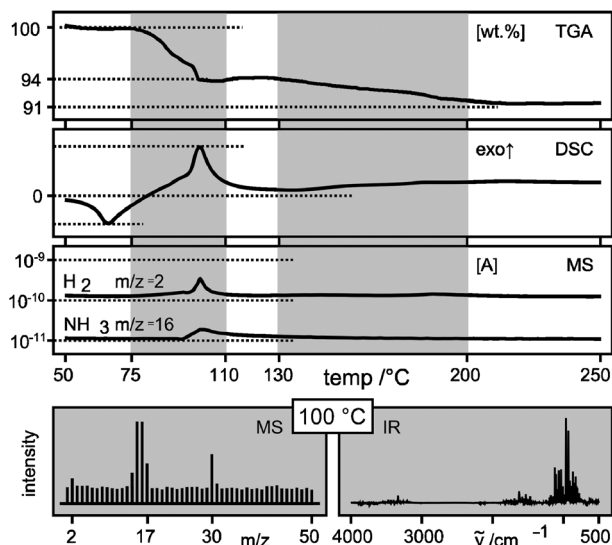


Fig. 10 Thermal decomposition of $\text{LiNa}(\text{AB})_2$ with 10 K min^{-1} temperature ramp: TGA, DSC, evolved gas mass spectrometry (H_2 and NH_3) against temperature (top); evolved gas analysis (bottom).

100°C in an exothermic reaction, precluding them from being on-board reversible, (cf. Fig. 1). Our work also shows the evolved hydrogen is significantly contaminated with ammonia which would cause poisoning of the fuel cell membrane and catalyst,¹¹⁷ and deplete the store. Decomposition is preceded by an endothermic process of intermolecular transition which was discussed in detail for the case of NaAB. The exemplary results of a TGA/DSC experiment on $\text{NaLi}(\text{AB})_2$ are shown in Fig. 10.

The crystal structure space group of $\text{Y}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_3$ was determined to be $C2/c$ with lattice parameters of 13.189 \AA , 7.822 \AA , 14.874 \AA and $\beta = 92.42^\circ$,¹¹³ whilst infrared spectroscopy suggests that a considerable interaction takes place between BH_3 groups and Y^{3+} , leading to a marked lowering of the bridging (BH) stretching frequency in comparison with LiNH_2BH_3 .¹¹³

VII. Ammonia dynamics in magnesium ammines

As the hydridic half of the amidoboranes, BH_3 , provided the link from the complex hydrides, the protic part now leads us to look at storing hydrogen in molecules of ammonia.¹¹⁸ NH_3 may be catalytically reformed onboard¹¹⁹ to produce H_2 and inert N_2 , so called 'indirect storage', whilst the ammonia itself may be stored in metal ammine complexes, whose chief advantage over pressurised liquid ammonia is improved safety, with a significantly lower vapour pressure³⁸ of the toxic gas.

The complexes may be pressed into high density tablets,¹²⁰ allowing volumetric densities close to the theoretical crystal density whilst still offering fast and reversible ammonia absorption and desorption. The origin of the fast kinetics, that is, the mechanism of NH_3 transport in the bulk, was the subject of this study, principally based on theory but additionally supported by experimental results.

In a theoretical study of such materials, one usually starts from the experimentally available crystal structures. If, however, the experimental data is not available, either crystal structure

databases must be interrogated for similar systems, or model structures must be built from scratch.

To achieve the latter, we implemented a global search algorithm based on Simulated Annealing (SA)¹²¹ to predict the crystal structures of metal amines and metal borohydrides (the latter will not be discussed at length here, but see ref. 122–124). The methodology was applied first to $\text{Mg}(\text{NH}_3)_n\text{Cl}_2$ with $n = 6, 2, 1$ where the hexammine complex stores 9.2% wt of hydrogen. The objective function in these searches was to maximise the number of H–Cl bonds formed in order to obtain low-energy structures, using distance constraints based only on the geometrical features of the systems studied.¹²⁵ The most promising structures obtained from the SA step were selected for further relaxation using density functional theory (DFT). The SA optimisation found all experimentally known structures and predicted a monoclinic $C2/m$ structure for the experimentally unknown low temperature phase of $\text{Mg}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ (the ground state structure for the related nickel hexammine chloride was determined experimentally to have $C2/m$ symmetry).

The possible mechanisms responsible for the NH_3 kinetics were studied experimentally by quasielastic neutron scattering (QENS) and computationally by DFT, employing the nudged elastic band (NEB) and adaptive nudged elastic band (ANEb) path techniques with the structures obtained from the SA optimisations.¹²⁵ The path calculations involving diffusion of NH_3 were started by removing an NH_3 molecule from the supercell to create an NH_3 vacancy. Following the path calculations, the diffusion rates were calculated using harmonic transition state theory.

Before studying the NH_3 diffusion processes, single and double NH_3 rotations in $\text{Mg}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ were investigated in both the low- (LT) and high-temperature (HT) phases, to clarify their role in the LT \rightarrow HT order–disorder phase transition. Since all six NH_3 molecules are equivalent in LT, the same rotational barriers (0.09 eV) are obtained for all NH_3 molecules. In HT, there are three non-equivalent NH_3 's and the rotation barriers are 0.12, 0.08 and 0.002 eV, respectively (see Fig. 11). We also investigated the possibility of correlated NH_3 rotations. In LT, rotating any two molecules of NH_3 in

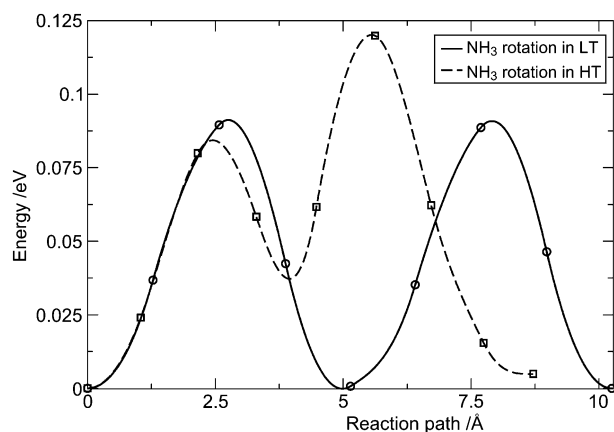


Fig. 11 Minimum energy paths for double NH_3 rotations in low (LT) and high (HT) temperature structures of $\text{Mg}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$. HT has the highest rotation barrier. Reproduced by permission of the Royal Society of Chemistry from ref. 125.

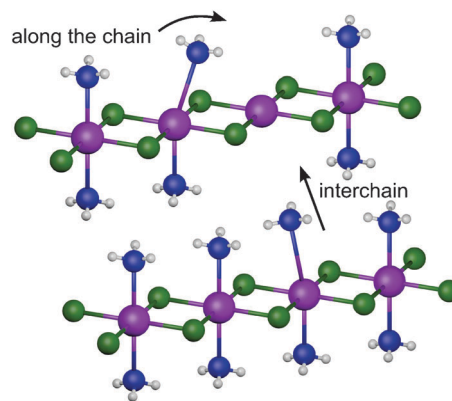


Fig. 12 Cartoon illustrating the two competing mechanisms, along the chain and interchain (shown for $\text{MgCl}_2(\text{NH}_3)_2$, purple—Mg, green—Cl, blue—N, white—H).

any direction results in the same barrier height as individual rotations: first one NH_3 rotates 120° and stops, then the other NH_3 starts to rotate another 120° . A similar rotation pattern exists in HT. In addition to the hexammine Mg complexes, we also calculated the NH_3 rotation barriers in the diammine and monoammine complexes and found a barrier of 0.02 eV and 0.04 eV, respectively, showing a free rotation of NH_3 . Quasielastic neutron scattering data, used to identify $C3$ rotations of NH_3 , for the hexammine complex at 80, 90 and 100 K display an Arrhenius temperature dependence with an activation energy of 0.09 eV, in agreement with the calculated rotation barrier for LT.

The expectation that the desorption of NH_3 from the Mg complex is limited by bulk diffusion of NH_3 was investigated by locating the lowest activation barriers for NH_3 transfer in $\text{Mg}(\text{NH}_3)_n\text{Cl}_2$ with $n = 6, 2, 1$.

Diffusion barriers were calculated for each of the many possible NH_3 diffusion pathways considered in the hexammine complex, and found to lie in the range 0.52–0.60 eV. For the long-range transport path, an additional step involving a $\sim 90^\circ$ reorientation of an NH_3 molecule, with a barrier of 0.10 eV, must also be considered. With the diammine complex two competing long-range diffusion pathways exist: along the chains and between the chains (see Fig. 12 and animations in the ESI†). The activation energy for the “along the chain” path, 0.88 eV, is 0.15 eV lower than the interchain paths. Similar to the diammine complex, both the “along the chain” and interchain paths are possible long-range transport methods for the monoammine Mg complex. The lowest barrier, 0.90 eV, was obtained for the along the chain path. All the calculated barriers agree with the experimental desorption enthalpies,¹²⁰ therefore, the fast absorption and desorption process observed experimentally is explained on the basis of a diffusion limited process for $n = 6, 2, 1$.

VIII. Loading metal–organic frameworks (MOFs) with alane nanoparticles

In these final two sections we come full circle, turning to the metal hydrides, close cousins of the complex hydrides we started with. Nano-particles of these materials possess considerably different physical properties from those of the bulk material,

which may be of benefit in a hydrogen store. The field has received a lot of attention in recent years, so first we look at its application to alane and a novel method for nano-confinement for hydrogen storage, before, in the next section, moving on to developments in measuring these effects.

Aluminium hydride (AlH_3) is known as an excellent single-use hydrogen storage material having both high volumetric and gravimetric hydrogen storage density. This compound releases hydrogen in one decomposition step under mild conditions, however, the direct hydrogenation of aluminium metal to aluminium trihydride requires very high pressures (about 1 GPa) making it an impractical hydrogen storage material for onboard applications. Engineering of a new nanostructured aluminium hydride could solve this problem as it is well known that entering the nanosize regime can significantly modify the physical and chemical properties of materials.¹²⁶ Many theoretical studies have suggested that nanosized aluminium hydride clusters would show differences from bulk alane,^{127,128} especially in terms of their thermodynamic stability. When aluminium hydride particles are scaled down to nanodimensions, the dehydrogenation enthalpy becomes less negative, making the system more stable. The number of both aluminium and hydrogen atoms in a cluster along with the configuration of hydrogen atoms on the surface of the aluminium cluster are factors determining the thermodynamic stability of an aluminium hydride nanosystem.¹²⁹ Moreover, Cox *et al.*¹³⁰ demonstrated that Al_6 clusters are reactive towards hydrogen and are able to dissociate a H_2 molecule. Electronic structure calculations on Al clusters reproduce this finding.^{131,132} These calculations also showed that the Al hexamer is the smallest cluster that is reactive towards H_2 because it exhibits a singlet ground state, which is reactive towards H_2 .¹³² In contrast, the Al dimer and tetramer both exhibit triplet ground states with significant barriers towards H_2 dissociation.¹³² In addition, Kawamura *et al.*¹³³ stated that the weak bonding of hydrogen with Al clusters together with the low density of aluminium could be of interest for hydrogen based fuels in the nano-sized form.

To produce alane nanoparticles with well-defined sizes and shapes a template-directed synthesis using metal–organic frameworks (MOFs) as scaffold materials was employed. MOFs are crystalline and porous solids, formed by an extended network of metal ions (or metal clusters) coordinated to multi-dentate organic molecules. The unique combination of properties like the presence of strong metal–ligand interactions, tunable pore size and shape, finely controlled dimensionality and tailored functionality of their coordination space, not only differentiate MOFs from other porous compounds but also makes them suitable templates for encapsulating nanoparticles. A successful incorporation of a wide range of transition metals in numerous MOFs has been the subject of extensive study over recent years.^{134–136} This triggered us to examine the hypothesised effect of spatial confinement on the thermodynamic and kinetic properties of the alane nanoparticles embedded in the cavities of a MOF material.

Zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) was chosen as a template for the inclusion of aluminium hydride particles. The ZIF-8 topology (Fig. 13) results from the association of 2-methylimidazolate (MeIM) ions with tetrahedrally coordinated

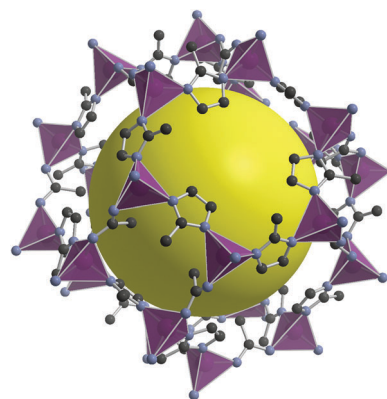


Fig. 13 The largest cage of ZIF-8, the yellow sphere shows the extent of its cavity. Note the largest pore is smaller than the diameter of the sphere, which should inhibit nanoparticle mobility. (Based on structure reported in ref. 137, purple polyhedra: ZnN_4 , black C, blue N, H omitted for clarity).

Zn^{2+} ions to form a sodalite-type structure.¹³⁷ The ZIF-8 pore openings are much smaller than the interior dimensions, which should limit nanoparticle mobility. In addition, the remarkable thermal stability (up to 450 °C) of this material would enable hydrogen desorption from aluminium hydride without the framework collapsing.

Using a solution infiltration method (employing dimethyl-ethylamine alane—a precursor more commonly used in the metal–organic chemical vapour deposition of aluminium) we show, for the first time, the successful loading of aluminium hydride into the porous ZIF-8 matrix. The obtained nanocomposite, denoted as alane@ZIF-8, contained 1.14 wt% Al, and was characterized by various analytical techniques.

The structure of the porous template remained intact after the loading procedure, as confirmed by PXRD measurements. Furthermore, no crystalline phases of aluminium or aluminium trihydride were observed in the diffractogram of the composite material. However, the relative intensities of the low angle reflections diminished compared to the unloaded ZIF-8, which strongly suggests the presence of alane particles in the porous matrix. FTIR spectroscopy was used to confirm the existence of aluminium hydride in the synthesized sample. The new bands located at 1844 cm^{-1} with a shoulder at 1868 cm^{-1} and at 656 cm^{-1} were assigned to Al–H stretching and H–Al–H deformation modes, respectively. The position of the alane nanoparticles in the alane@ZIF-8 sample was further investigated by examining the level of guest species pore infiltration using low-pressure Ar adsorption measurements at 87 K. The specific surface area and the pore volume values were calculated using the BET method decreased for the loaded material and compared to the empty matrix. This finding suggests that pores of ZIF-8 are partially filled with alane nanoparticles. Further examination of the accessibility of the void space in the alane@ZIF-8 sample revealed that the loaded sample exhibits a bimodal pore size distribution (see Fig. 14): those two contributions were assigned to empty and partially occupied pores in the composite material. Since hydride particles are lacking contrast under transmission electron microscope imaging, the accurate size of the alane particles could not be determined. However, the distribution

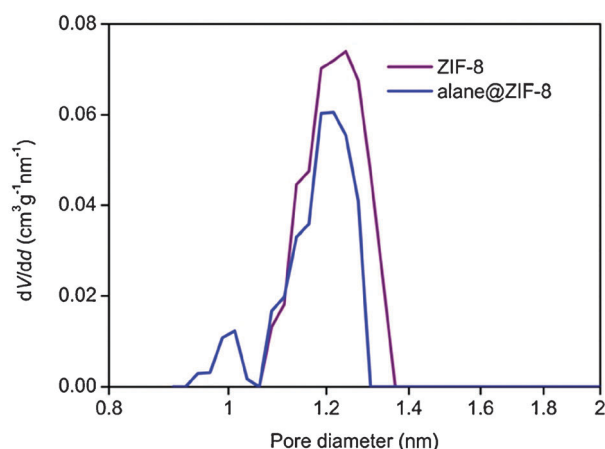


Fig. 14 NLDFT pore size distributions (adsorption branch models) of ZIF-8 (purple) and alane@ZIF-8 (blue).

of the aluminium hydride in the alane@ZIF-8 sample was analyzed by the X-ray mapping of aluminium and showed that the examined area was covered uniformly with aluminium.

Considering the small window aperture in ZIF-8, the diffusion of the dimethylethylamine alane precursor is expected to be limiting and consequently leading to the loading of the first layers of micron-sized ZIF-8 particles with guest molecules. Taking the TEM results into account it is speculated that the alane nanoparticles are deposited in the outermost pores of the template. The hydrogen evolution and uptake of this novel material is still the matter of research, but this result represents an important step in the realisation of high performance hydrogen storage materials based on nano-alane.

IX. Refining the quartz-crystal microbalance technique for use with nanoparticles

Experimental investigation of such nano-scale effects, however, brings significant challenges, and the development of highly sensitive techniques for probing these systems is of great utility. While conventional hydrogen storage measurement systems are designed for bulk materials and typically require at least tens of milligrams of material, the hydrogen uptake in nanomaterials such as thin films or nanoparticles can be measured accurately and sensitively with a quartz crystal microbalance (QCM). QCM has traditionally been used to monitor the thickness of thin films deposited under vacuum in physical vapour deposition systems due to its high mass sensitivity ($<1 \text{ ng cm}^{-2}$).¹³⁸ The technique exploits the (inverse) piezoelectric effect, which is found in certain materials including quartz. To this end, the piezoelectric material is sliced into a thin plate with a suitable crystallographic orientation, and metallic electrodes are evaporated on both front and backside. An AC voltage applied across the electrodes induces a shear deformation of the crystal. Since the oscillation frequency of the quartz crystal resonator is disturbed by small changes in mass, adsorption and desorption processes can be monitored with high precision by measuring the change in resonance frequency. For sufficiently thin ad-layers, which have the same or similar acoustic properties as quartz and which are rigidly coupled to the sensor surface, the change in resonance frequency is directly proportional to the mass change on the crystal, as first described by Sauerbrey.¹³⁹

The QCM can be operated at any pressure from high-vacuum conditions up to the highest pressures of interest for hydrogen storage materials. The accessible temperature range, on the other hand, is typically limited to temperatures below around 250°C due to issues with signal stability and gradual loss of piezoelectric response at higher temperatures.

Earlier investigations have shown that the QCM technique is useful to measure both the thermodynamics and kinetics of hydrogen uptake in metal thin films, where one dimension of the hydrogen storage material is confined to the nanoscale.¹⁴⁰ In order to study the full potential of nano-confinement effects on the kinetics and thermodynamics of the hydrogenation/dehydrogenation process of hydrogen storage materials, however, it is necessary to scale down all three dimensions, *i.e.* to work with nanoparticles.

When fabricating such structures one must take into account two aspects: (1) The crystal has a limited sensitivity (about 1 ng Hz^{-1} for an SC-cut crystal operating at its base frequency of 10 MHz). In order to enhance the signal, it is desirable to place as many nanoparticles on the crystal as possible. (2) The surface area of the crystal is also limited, thus placing too many nanoparticles too close to each other would lead to the loss of the 3D-nano effect and the resulting system would behave as if only one-dimensionally confined (*i.e.* a thin film).

By depositing a relatively thick porous layer on a standard, flat QCM sensor, both the above criteria can be satisfied. Such a porous matrix can incorporate many more nanoparticles than the flat crystal surface and also acts as the spacer between them, thus ensuring an enhanced 3D-nano effect (Fig. 15). The porous matrix must ideally be inert, adhere well to the quartz crystal and grant access for hydrogen gas to all nanoparticles.

As silica and alumina have been widely used and studied in the catalysis field as support materials, we fabricated 50 to 1200 nm thick layers by spin-coating from sols and suspensions. The total surface area of such a porous film can be up to 1000 times larger than the geometrical surface area of the crystal itself.

Pre-cleaning of the crystal and deposition of adhesion layers is necessary in order to improve sticking of the porous support. The thickness and porosity could be measured quickly, reliably and non-destructively by a spectroscopic ellipsometer (J.A. Wollam Co., Inc.). Silica films contained about 40% pore volume, while the porosity of alumina films was about 70% by volume.

We demonstrated the feasibility of this approach by choosing palladium as a well-studied model material for reversible hydrogen storage. The porous templates were impregnated with an aqueous solution of a complex palladium salt, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$. The salt was reduced to metallic Pd in a hydrogen-argon gas

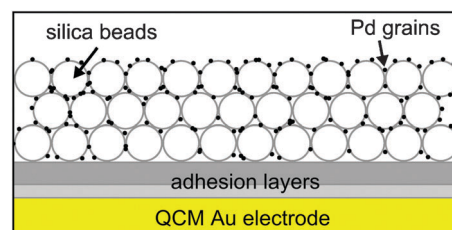


Fig. 15 Schematic depiction of the concept of porous supports.

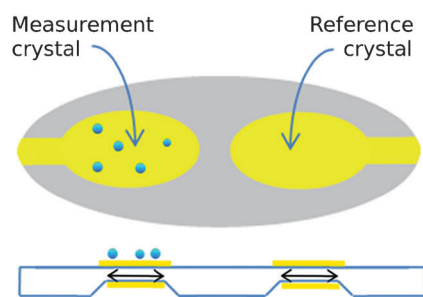


Fig. 16 Schematic of dual QCM setup. Two sensors are etched into one and the same quartz crystal and can be operated independently by two different controllers.

stream at 130–400 °C. The resulting structures were inspected by TEM, and ICP-MS was used to determine the palladium content. The observed plateau pressure of 7 Torr measured upon hydrogenation at 298 K corresponds well to literature data for nanocrystalline Pd.¹⁴¹

Since the response of the QCM sensor not only depends on hydrogen uptake but also on changes in the gas environment (e.g. pressure, viscosity, temperature), the template response had to be calibrated prior to Pd loading. In order to avoid uncertainties associated with this calibration procedure, we investigated the usefulness of a dual QCM setup, where two resonators are fabricated onto one and the same crystal (Fig. 16). Using one resonator as a measurement resonator and the second one as a reference, all frequency changes occurring due to changes in the environment can be corrected for. The performance of these dual QCM sensors with respect to critical issues such as crosstalk between the resonators was tested by studying hydrogen uptake in a well-studied model system (thin Pd films). Non-mass related frequency changes could be compensated for to some extent, but additional fine-tuning is required.

In summary, we have shown that the quartz crystal microbalance technique is a suitable tool for the investigation of nanostructured hydrogen storage materials, which can be deposited onto quartz sensors and the thermodynamic properties of which are compliant with the temperature and pressure range accessible to QCM. Both thin films and nanoparticles may be studied, where high-surface area porous supports provide an improved signal-to-noise ratio in the latter case. Non-mass related contributions to the QCM frequency response are present and must be compensated for, either by calibrating the system in separate “dummy” runs, or using a dual sensor setup.

Conclusions

Though the conclusive breakthrough has not arrived, progress has certainly been made. Building on the experimental evidence, our studies using periodic models have suggested the critical role the sub-surface dispersal of Ti in Al has for H₂ dissociation⁴¹ and so for the regeneration of spent NaAlH₄, with at least a local, subsurface 1/2 monolayer of Ti required to promote H₂ dissociation. The optimisation of this dispersal, including during cycling, could provide useful improvements to the storage system and this work provides additional pointers for experimental investigations. Cluster models have

provided useful insights into the mechanism of hydrogen release from these systems, suggesting the formation of an η^2 -H₂-transition metal complex followed by evolution of H₂, though the integration of these gas-phase models into more realistic representations remains challenging.⁶²

When considering systems with problematic kinetics, such as the group 1 borohydrides, we need to know precisely what is rate-limiting in order to design a catalyst. The determination of the physical limits of a system such as the borohydrides requires thorough and painstaking investigation,^{72–78} but such studies allow us to reveal that, for the borohydrides, solid state mass transport is too slow for use in cars. In the liquid, where fast translational motion overcomes the mass transport problems, we propose that nucleation and growth of the decomposition products are rate-limiting, and may benefit from catalysis. In contrast to this, the metal ammines show fast ammonia desorption kinetics, and indeed we have found they are rate limited only by the bulk diffusion of ammonia.¹²⁵

Designing catalysts is another important issue that must be dealt with. Trial and error can certainly provide useful starting points, but it would be lucky indeed if it returned a perfect candidate as far as improvement of kinetics is concerned. It is far more likely that any promising catalyst will require fine-tuning to squeeze the best possible performance out of a system, and that is where transition metal complexes excel. We have shown that we can move beyond simple inorganic salts of the transition metals, using common organic ligands to insert Ni²⁺ into highly reducing hydrogen stores and maintain this oxidation state, and even attach borohydride groups to Ni²⁺ that remain stable to 170 °C.⁸³ The deep understanding available in the coordination chemistry community combined with the sheer enormity of permutations available suggests this could be a profitable seam of knowledge to mine.

Unfortunately, we do not always have the detailed knowledge required to inform serious attempts at *ab initio* material design. Large scale screening, either theoretical as shown here or experimental, certainly has its place in providing both viable candidates and inspiration for further thinking. We have outlined above the prediction of novel stable ternary borohydrides with promising decomposition energies, with the (Li|Na|K)(Al|Mn|Fe)(BH₄)₄, (Li|Na)Zn(BH₄)₃ and (Na|K)(Ni|Co)(BH₄)₃ systems predicted to be most propitious.⁹⁷ NaZn(BH₄)₃ has already been synthesised,⁹⁸ as well as Li–Zn, Na–Zn, Na–Mn borohydrides in 1 : 2 and 2 : 1 stoichiometries (see ref. 99 and references therein) and Li₃Al₄(BH₄)₁₃.¹⁰⁰ Certain Sc and Zr based mixtures which fell outside the 0.2 eV alloy stability criteria have also been synthesized successfully.⁹⁹ It is to be hoped that the others will follow, helped along by the knowledge gained at the coalface by experimentalists, such as the exhaustive investigation of fourteen possible pathways to Y(BH₄)₃, mentioned here.⁹²

Though much of our work has aimed to open new areas for research it is also important to narrow the bounds by signalling those areas that look less promising. So far all the amidoboranes studied evolve H₂ below 100 °C, but do so exothermically,^{36,105–109} mandating less-than-ideal off-board regeneration of the spent fuel, whilst issues with ammonia contamination must also be resolved. If off-board regeneration becomes feasible, however, their prospects may improve.

Finally, it is important to remember that the development and refinement of experimental and computational techniques is crucial. The quartz crystal microbalance has long been known as a valuable tool for characterising the thermodynamics and kinetics of hydrogen storage in one-dimensionally confined materials (thin films). We have developed porous support structures which extend the technique's scope towards three-dimensionally confined hydrogen storage materials, *i.e.* nanoparticles, an important advance for their study. We have also seen from the example of the metal amines how first-principles structure determination, such as the predicted monoclinic $C2/m$ symmetry for low-temperature $\text{Mg}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$, can be a powerful tool to model diffusion kinetics¹²⁵ where there is no experimentally available structure.

Acknowledgements

The Marie-Curie Research Training Network 'HYDROGEN' was funded by the EU 6th Framework Programme, under grant MRTNCT-2006-032474. The following authors additionally acknowledge: (A.J.C., K.J.F., W.G. and T.J.) SPB grant (37/6PR UE/2007/7) of the Polish Ministry of Science and Higher Education; (J.-C.C.) The Theoretical Chemistry group of Leiden for helpful discussions; (G.-J.K.) The "Nationale Computerfaciliteiten" (NCF), the Netherlands, for support through the grant of computer time; (T.V.) The Danish Center for Scientific Computing and the Center of Atomic-Scale Materials Design (CAMD), funded by the Lundbeck foundation.

References

- 1 N. Stetson, Hydrogen Storage Sub-Program Overview, U.S. Department of Energy Hydrogen Program Annual Progress Report 2010 DOE/GO-102011-3178, 2011.
- 2 Targets for Onboard Hydrogen Storage Systems for Light-Duty Vehicles, US Department of Energy Office of Energy Efficiency and Renewable Energy and The FreedomCAR and Fuel Partnership, 2009.
- 3 EU 6th Framework Project: MRTNCT-2006-032474, see <http://www.mcrtn-hydrogen.eu/>.
- 4 L. Schlapbach and A. Züttel, *Nature*, 2001, **414**, 353.
- 5 W. Grochala and P. P. Edwards, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 1283.
- 6 U. Eberle, M. Felderhoff and F. Schüth, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2009, **48**, 6608.
- 7 J. Graetz, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 73.
- 8 J. Yang, A. Sudik, C. Wolverton and D. J. Siegel, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 656.
- 9 T. Q. Hua, R. K. Ahluwalia, J.-K. Peng, M. Kromer, S. Lasher, K. McKenney, K. Law and J. Sinha, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2011, **36**, 3037.
- 10 S. M. Aceves, F. Espinosa-Loza, E. Ledesma-Orozco, T. O. Ross, A. H. Weisberg, T. C. Brunner and O. Kircher, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2010, **35**, 1219.
- 11 R. K. Ahluwalia, T. Q. Hua, J.-K. Peng, S. Lasher, K. McKenney, J. Sinha and M. Gardiner, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2010, **35**, 4171.
- 12 D. Kohli, R. Khardekar, R. Singh and P. Gupta, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2008, **33**, 417.
- 13 N. K. Zhevago, E. I. Denisov and V. I. Glebov, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2010, **35**, 169.
- 14 V. V. Struzhkin, B. Militzer, W. L. Mao, H.-K. Mao and R. J. Hemley, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 4133.
- 15 W. L. Mao, H.-k. Mao, A. F. Goncharov, V. V. Struzhin, Q. Guo, J. Hu, J. Shu, R. J. Hemley, M. Somayazulu and Y. Zhao, *Science*, 2002, **297**, 2247.
- 16 L. J. Florusse, C. J. Peters, J. Schoonman, K. C. Hester, C. A. Koh, S. F. Dec, K. N. Marsh and E. D. Sloan, *Science*, 2004, **306**, 469.
- 17 H. Lee, J. W. Lee, D. Y. Kim, J. Park, Y. T. Seo, H. Zeng, I. L. Moudrakovski, C. I. Ratcliffe and J. A. Ripmeester, *Nature*, 2005, **434**, 743.
- 18 T. Sugahara, J. C. Haag, P. S. R. Prasad, A. A. Warntjes, E. D. Sloan, A. K. Sum and C. A. Koh, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 14616.
- 19 T. Sugahara, J. C. Haag, A. A. Warntjes, P. S. R. Prasad, E. D. Sloan, C. A. Koh and A. K. Sum, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 15218.
- 20 B. Schmitz, U. Müller, N. Trukhan, M. Schubert, G. Férey and M. Hirscher, *ChemPhysChem*, 2008, **9**, 2181.
- 21 K. M. Thomas, *Catal. Today*, 2007, **120**, 389.
- 22 L. J. Simpson, Overview of the DOE Hydrogen Sorption Center of Excellence, DOE Hydrogen Program 2010 Annual Progress Report, 2011, 460.
- 23 L. Firlej, S. Roszak, B. Kuchta, P. Pfeifer and C. Wexler, *J. Chem. Phys.*, 2009, **131**, 164702.
- 24 A. Lueking and R. Yang, *Appl. Catal., A*, 2004, **265**, 259.
- 25 J. G. Vitillo, L. Regli, S. Chavan, G. Ricchiardi, G. Spoto, P. D. C. Dietzel, S. Bordiga and A. Zecchina, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 8386.
- 26 The "complex hydrides" are the large group of compounds consisting of hydrogen bound to a metal (or boron) to form a hydridic anion, and another metal cation. In hydrogen storage these most commonly take the form $\text{M}_x\text{A}_y\text{H}_z$, where M is the metal cation and A is B or Al, to which the hydrogen is bound to form BH_4^- or AlH_4^- anions.
- 27 Go/No-Go Recommendation for Sodium Borohydride for On-Board Vehicular Hydrogen Storage, National Renewable Energy Laboratory Report NREL/MP-150-42220, US Department of Energy, Golden, Colorado, 2007.
- 28 Note, the DOE targets do specify that the hydrogen must not enter the fuel cell above 85 °C, but that is a separate issue from the temperature at which the hydrogen is evolved from the store.
- 29 This value is derived for the common nafion[®] membrane fuel cells, which use liquid water as the proton carrier and cannot operate above 100 °C. One of the goals for PEM fuel cells is to operate at higher temperatures (using a different class of membrane), even up to 200 °C, so the challenge for the store may become easier as further progress is made in fuel cells. For a very accessible introduction to the subject, see L. Gubler and G. G. Scherer, *Desalination*, 2010, **250**, 1034.
- 30 B. Bogdanović and M. Schwickardi, *J. Alloys Compd.*, 1997, **253**, 1.
- 31 For example, see: B. Bogdanović, M. Felderhoff, S. Kaskel, A. Pommerin, K. Schlichte and F. Schuth, *Adv. Mater.*, 2003, **15**, 1012; J. Chen, N. Kuriyama, Q. Xu, H. T. Takeshita and T. Sakai, *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 11214; T. Vegge, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, **8**, 4853; J. Graetz, J. J. Reilly, J. Johnson, A. Y. Ignatov and T. A. Tyson, *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**, 500.
- 32 D. Blanchard, H. Brinks, B. Hauback and P. Norby, *Mater. Sci. Eng., B*, 2004, **108**, 54; R. Zidan, *J. Alloys Compd.*, 1999, **285**, 119; B. Bogdanović, R. A. Brand, A. Marjanovic, M. Schwickardi and J. Tolle, *J. Alloys Compd.*, 2000, **302**, 36; M. Naik, S. Rather, C. S. So, S. W. Hwang, A. R. Kim and K. S. Nahm, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2009, **34**, 8937; Z. Xueping, L. Shenglin and L. Donglin, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2009, **34**, 2701.
- 33 B. Liu and Z. Li, *J. Power Sources*, 2009, **187**, 527.
- 34 S. G. Shore and R. W. Parry, *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 6084.
- 35 J. Baumann, E. Baitalow and G. Wolf, *Thermochim. Acta*, 2005, **430**, 9.
- 36 Z. Xiong, C. K. Yong, G. Wu, P. Chen, W. Shaw, A. Karkamkar, T. Autrey, M. O. Jones, S. R. Johnson, P. P. Edwards and W. I. F. David, *Nat. Mater.*, 2008, **7**, 138.
- 37 T. V. Choudhary, C. Sivadinarayana and D. W. Goodman, *Chem. Eng. J.*, 2003, **93**, 69.
- 38 A. Klerke, C. H. Christensen, J. K. Nørskov and T. Vegge, *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**, 2304.
- 39 J. C. Wang, Y. Du, Y. Kong, H. H. Xu, C. Jiang, Y. F. Ouyang and L. X. Sun, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2010, **35**, 609.
- 40 A. L. Du, S. C. Smith and G. Q. Liu, *Chem. Phys. Lett.*, 2007, **450**, 80.

- 41 J. C. Chen, J. C. Juanes-Marcos, A. Al-Halabi, R. A. Olsen and G. J. Kroes, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 11027.
- 42 K. Gundersen, K. W. Jacobsen, J. K. Nørskov and B. Hammer, *Surf. Sci.*, 1994, **304**, 131.
- 43 S. Chaudhuri, J. Graetz, A. Ignatov, J. J. Reilly and J. T. Muckerman, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 11404.
- 44 S. Chaudhuri and J. T. Muckerman, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 6952.
- 45 D. Spisak and J. Hafner, *Surf. Sci.*, 2005, **582**, 69.
- 46 W. Lohstroh and M. Fichtner, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2007, **75**, 184106.
- 47 T. M. Ivancic, S. J. Hwang, R. C. Bowman, Jr., D. S. Birkmire, C. M. Jensen, T. J. Udovic and M. S. Conradi, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, **1**, 2412.
- 48 K. H. J. Buschow, in *Handbook of Magnetic Materials*, Elsevier, New York, 1993.
- 49 J. L. F. D. Silva, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2005, **71**, 195416.
- 50 S. K. Kim, F. Jona and P. M. Marcus, *J. Phys.: Condens. Matter*, 1996, **8**, 25.
- 51 A. A. Saleh, V. Shutthanandan, N. R. Shivaparan, R. J. Smith, T. T. Tran and S. A. Chambers, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1997, **56**, 9841.
- 52 C. V. Ramana, P. Masse, R. J. Smith and B. S. Choi, *Phys. Rev. Lett.*, 2003, **90**, 066101.
- 53 J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1992, **46**, 6671.
- 54 P. Riviere, H. F. Busnengo and F. Martin, *J. Chem. Phys.*, 2004, **121**, 751.
- 55 J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 3865.
- 56 B. Hammer, L. B. Hansen and J. K. Nørskov, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1999, **59**, 7413.
- 57 D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1990, **41**, 7892.
- 58 H. Monkhorst and D. Pack, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1976, **13**, 5188.
- 59 G. Henkelman and H. Jonsson, *J. Chem. Phys.*, 2000, **113**, 9978.
- 60 R. Stumpf, R. Bastasz, J. A. Whaley and W. P. Ellis, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2008, **77**, 235413.
- 61 X. D. Kang, P. Wang, X. P. Song, X. D. Yao, G. Q. Lu and H. M. Cheng, *J. Alloys Compd.*, 2006, **424**, 365.
- 62 I. Ljubić and D. C. Clary, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 4012.
- 63 V. P. Balema and L. Balema, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, **7**, 1310.
- 64 J. Liu and Q. Ge, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 25863.
- 65 A. Marashdeh, R. A. Olsen, O. M. Løvvik and G.-J. Kroes, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 15759.
- 66 G. J. Kubas, *Acc. Chem. Res.*, 1988, **21**, 120.
- 67 J. Liu, Y. Han and Q. Ge, *Chem.-Eur. J.*, 2009, **15**, 1685.
- 68 H. Gunaydin, K. N. Houk and V. Ozolipš, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2008, **105**, 3673.
- 69 A. Züttel, P. Wenger, S. Rentsch, P. Sudan, P. Mauron and C. Emmenegger, *J. Power Sources*, 2003, **118**, 1.
- 70 S. Orimo, Y. Nakamori and A. Züttel, *Mater. Sci. Eng., B*, 2004, **108**, 51.
- 71 In the literature, $\text{Li}_2(\text{B}_{12}\text{H}_{12})$ has been discussed extensively: N. Ohba, K. Miwa, M. Aoki, T. Noritake, S. Towata, Y. Nakamori, S. i. Orimo and A. Züttel, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2006, **74**, 075110; J. H. Her, M. Yousufuddin, W. Zhou, S. S. Jalisatgi, J. G. Kulleck, J. A. Zan, S. J. Hwang, R. C. Bowman and T. J. Udovic, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 9757.
- 72 P. Martelli, R. Caputo, A. Remhof, Ph. Mauron, A. Borgschulte and A. Züttel, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 7173.
- 73 F. Pendolino, Ph. Mauron, A. Borgschulte and A. Züttel, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 1723.
- 74 For LiBH_4 see: A. Remhof, Z. Łodziana, F. Buchter, P. Martelli, F. Pendolino, O. Friedrichs, A. Züttel and J. P. Embs, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **112**, 16384–16837; A. Remhof, Z. Łodziana, P. Martelli, O. Friedrichs, A. Züttel, A. V. Skripov, J. P. Embs and T. Strässle, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2010, **81**, 214304. For alkaline metal borohydrides see: O. A. Babanova, A. V. Soloninin, A. V. Skripov, D. B. Ravnsbæk, T. R. Jensen and Y. Filinchuk, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 10305. For $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ see: D. Blanchard, M. D. Riktor, J. B. Maronsson, H. S. Jacobsen, J. Kehres, D. Sveinbjörnsson, E. Gil Bardaj, A. Lon, F. Juranyi, J. Wuttke, B. C. Hauback, M. Fichtner and T. Vegge, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 20249. For $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ see: A. V. Skripov, A. V. Soloninin, O. A. Babanova, H. Hagemann and Y. Filinchuk, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 12370.
- 75 A. Borgschulte, R. Gremaud, Z. Łodziana and A. Züttel, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 5061; D. T. Shane, R. C. Bowman, Jr and M. S. Conradi, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 5039.
- 76 P. Martelli, A. Remhof, A. Borgschulte, P. Mauron, D. Wallacher, E. Kemner, M. Russina, F. Pendolino and Andreas Züttel, *J. Phys. Chem. A*, 2010, **114**, 10117.
- 77 A. Borgschulte, A. Züttel, P. Hug, A.-M. Racu and J. Schoenes, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 4749.
- 78 E. R. Andresen, R. Gremaud, A. Borgschulte and P. Hamm, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 12838.
- 79 W. Grochala, *J. Mol. Model.*, 2007, **13**, 757.
- 80 D. K. Cabbiness and D. W. Margerum, *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 6540.
- 81 B. Bosnich, M. L. Tobe and G. A. Webb, *Inorg. Chem.*, 1965, **4**, 1109; E. Y. Lee and M. P. Suh, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2004, **43**, 2798; J. Collin, M. Beley, J. Sauvage and R. Ruppert, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 7461; M. A. Donnelly and M. Zimmer, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 1650; A. McAuley and S. Subramanian, *Coord. Chem. Rev.*, 2000, **200–202**, 75.
- 82 The research also provided further curiosities, such as the highly unusual complex $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(\text{SO}_4)_2(\text{cyclam})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, where all weaker field ligands (H_2O) bind to one Ni, and the considerably stronger field ligands (SO_4^{2-} , cyclam) bind to a second Ni centre. See A. J. Churchard, M. K. Cyrański and W. Grochala, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, 2010, **66**, m263.
- 83 A. J. Churchard, M. K. Cyrański, Ł. Dobrzycki, A. Budzianowski and W. Grochala, *Energy Environ. Sci.*, 2010, **3**, 1973.
- 84 A. J. Churchard, M. Derzsi, Z. Jagličić, A. Remhof and W. Grochala, in preparation.
- 85 C. A. Ghilardi, S. Midollini and L. Sacconi, *Inorg. Chem.*, 1975, **14**, 1790.
- 86 A. J. Churchard and W. Grochala, in preparation.
- 87 While the average abundance of Sc and Y in the Earth's crust is comparable, Sc is dispersed and does not form significant ores. This is reflected in the average prices of their 99.9% oxides (crude materials) in 2010 of 1400 \$ kg^{-1} vs. 40 \$ kg^{-1} , for Sc and Y, respectively. More details concerning production, prices and properties of these elements could be found at the website of U.S. Geological Survey, <http://www.usgs.gov>.
- 88 T. Jaroń and W. Grochala, *Dalton Trans.*, 2011, submitted.
- 89 H. Hagemann, M. Longhini, J. W. Kaminski, T. A. Wesolowski, R. Černý, N. Penin, M. H. Sørbj, B. C. Hauback, G. Severa and C. M. Jensen, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 7551; K. Chłopek, C. Frommen, A. Léon, O. Zabara and M. Fichtner, *J. Mater. Chem.*, 2007, **17**, 3496.
- 90 T. Sato, K. Miwa, Y. Nakamori, K. Ohoyama, H. W. Li, T. Noritake, M. Aoki, S. Towata and S. Orimo, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2008, **77**, 104114.
- 91 R. Černý, G. Severa, D. B. Ravnsbæk, Y. Filinchuk, V. D'Anna, H. Hagemann, D. Haase, C. M. Jensen and T. R. Jensen, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 1357; R. Černý, D. B. Ravnsbæk, G. Severa, Y. Filinchuk, V. D'Anna, H. Hagemann, D. Haase, J. Skibsted, C. M. Jensen and T. R. Jensen, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 19540.
- 92 T. Jaroń and W. Grochala, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 16.
- 93 C. Frommen, N. Aliouane, S. Deledda, J. E. Fonnellop, H. Grove, K. Lieutenant, I. Llamas-Jansa, S. Sartori, M. H. Sørbj and B. C. Hauback, *J. Alloys Compd.*, 2010, **496**, 710.
- 94 D. B. Ravnsbæk, Y. Filinchuk, R. Černý, M. B. Ley, D. Haase, H. J. Jakobsen, J. Skibsted and T. R. Jensen, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 3801.
- 95 T. Jaroń, W. Koźmiński and W. Grochala, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 8847.
- 96 H. E. Kissinger, *Anal. Chem.*, 1957, **29**, 1702.
- 97 J. S. Hummelshøj, D. D. Landis, J. Voss, T. Jiang, A. Tekin, N. Bork, M. Dulak, J. J. Mortensen, L. Adamska and J. Andersin, *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 2009, **131**, 014101.

- 98 D. Ravnsbaek, Y. Filinchuk, Y. Cerenius, H. J. Jakobsen, F. Besenbacher, J. Skibsted and T. R. Jensen, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2009, **48**, 6659.
- 99 H.-W. Li, Y. Yan, S. Orimo, A. Züttel and C. M. Jensen, *Energies*, 2011, **4**, 185.
- 100 I. Lindemann, R. D. Ferrer, L. Dunsch, Y. Filinchuk, R. Černý, H. Hagemann, V. D'Anna, L. M. L. Daku, L. Schultz and O. Gutfleisch, *Chem.-Eur. J.*, 2010, **16**, 8707.
- 101 C. R. S. M. Hampton, I. R. Butler, W. R. Cullen, B. R. James, J. P. Charland and J. W. Simpson, *Inorg. Chem.*, 1992, **31**, 5509; for further references see ref. 103 in this work.
- 102 P. Chen, Z. T. Xiong, J. Z. Luo, J. Y. Lin and K. L. Tan, *Nature*, 2002, **420**, 302; for further references see ref. 103 in this work.
- 103 Ł. Maj and W. Grochala, *Adv. Funct. Mater.*, 2006, **16**, 2061.
- 104 A clarifying note is needed here: since H_2 release from a H-rich compound most often occurs in consecutive steps, the least hydrogenated compound (such as NH_2BH) has a higher effective hydrogen content than a formally H-rich species (such as NH_4BH_4), as far as elementary steps of H_2 release are considered (although the latter has a much larger overall H content as compared to the former).
- 105 H. I. Schlesinger and A. B. Burg, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 290.
- 106 A. L. DeGraffenreid, *PhD Dissertation*, The Ohio State University, 1995.
- 107 Z. Xiong, G. Wu, Y. S. Chua, J. Hu, T. He, W. Xu and P. Chen, *Energy Environ. Sci.*, 2008, **1**, 360.
- 108 K. J. Fijalkowski and W. Grochala, *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, 2043.
- 109 H. V. K. Diyabalanage, T. Nakagawa, R. P. Shrestha, T. A. Semelsberger, B. L. Davis, B. L. Scott, A. K. Burrell, W. I. F. David, K. R. Ryan, M. Owen Jones and P. P. Edwards, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 11837.
- 110 Q. Zhang, Ch. Tang, Ch. Fang, F. Fang, D. Sun, L. Ouyang and M. Zhu, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 1709.
- 111 H. V. K. Diyabalanage, R. P. Shrestha, T. A. Semelsberger, B. L. Scott, M. E. Bowden, B. L. Davis and A. K. Burrell, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2007, **46**, 8995.
- 112 J. Spielmann, G. Jansen, H. Bandmann and S. Harder, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, **47**, 6290.
- 113 R. V. Genova, K. J. Fijalkowski, A. Budzianowski and W. Grochala, *J. Alloys Compd.*, 2010, **499**, 144.
- 114 T. Salupo, *PhD Dissertation*, The Ohio State University, 1993.
- 115 K. J. Fijalkowski, R. V. Genova, Y. Filinchuk, A. Budzianowski, M. Derzsi, T. Jaroń, P. Leszczyński and W. Grochala, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 4407.
- 116 X. Kang, J. Luo, Q. Zhang and P. Wang, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 3799.
- 117 F. A. Uribe, S. Gottesfeld and T. A. Zawodzinski Jr, *J. Electrochem. Soc.*, 2002, **149**, A193; N. Rajalakshmi, T. T. Jayanth and K. S. Dhathathreyan, *Fuel Cells*, 2004, **3**, 177.
- 118 C. Zamfirescu and I. Dincer, *Fuel Process. Technol.*, 2009, **90**, 729.
- 119 T. V. Choudhary, C. Sivadinarayana and D. W. Goodman, *Chem. Eng. J.*, 2003, **93**, 69; R. Z. Sørensen, L. J. E. Nielsen, S. Jensen, O. Hansen, T. Johannessen, U. Quaade and C. H. Christensen, *Catal. Commun.*, 2006, **6**, 229.
- 120 R. Z. Sørensen, J. S. Hummelshøj, A. Klerke, J. B. Reves, T. Vegge, J. K. Nørskov and C. H. Christensen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 8660.
- 121 A. Corona, M. Marchesi, C. Martini and S. Ridella, *Trans. Math. Software*, 1987, **13**, 262.
- 122 The SA approach was also applied to $Mg(BH_4)_2$ ¹²³ and $LiBH_4$.¹²⁴ The SA optimizations successfully yielded the previously proposed $I4m2$ and $F222$ symmetry structures of $Mg(BH_4)_2$.¹²⁴ Further relaxations at the DFT level indicated that these two phases are isoenergetic. For $LiBH_4$, a new stable orthorhombic structure with $Pnma$ symmetry was found, which is 9.66 kJ mol⁻¹ lower in energy than the proposed $Pnma$ structure. For the previously investigated high temperature phase, a new monoclinic $P2_1/c$ structure was proposed, which is 21.26 kJ mol⁻¹ over the ground-state energy and showed no lattice instability. Moreover, six new and stable structures were found lower in energy than the reported orthorhombic structure.
- 123 R. Caputo, A. Tekin, W. Sikora and A. Züttel, *Chem. Phys. Lett.*, 2009, **480**, 203.
- 124 A. Tekin, R. Caputo and A. Züttel, *Phys. Rev. Lett.*, 2010, **104**, 215501; J. Voss, J. S. Hummelshøj, Z. Lodziana and T. Vegge, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2009, **21**, 012203.
- 125 A. Tekin, J. S. Hummelshøj, H. S. Jacobsen, D. Sveinbjörnsson, D. Blanchard, J. K. Nørskov and T. Vegge, *Energy Environ. Sci.*, 2010, **3**, 448.
- 126 L. Zaluski, A. Zaluska and J. O. Ström-Olsen, *J. Alloys Compd.*, 1997, **253–254**, 70.
- 127 J. Jung and Y.-K. Han, *J. Chem. Phys.*, 2006, **125**, 064306.
- 128 X. Li, A. Grubisic, S. T. Stokes, J. Cordes, G. F. Ganteför, K. H. Bowen, B. Kiran, M. Willis, P. Jena, R. Burgert and H. Schnöckel, *Science*, 2007, **315**, 356.
- 129 I. Yarovsky and A. Goldberg, *Mol. Simul.*, 2005, **31**, 475.
- 130 D. M. Cox, D. J. Trevor, R. L. Whetten and A. Kaldor, *J. Phys. Chem.*, 1988, **92**, 421.
- 131 J. Moc, *Chem. Phys. Lett.*, 2008, **466**, 116.
- 132 I. Pino, G. J. Kroes and M. C. van Hemert, *J. Chem. Phys.*, 2010, **133**, 184304.
- 133 H. Kawamura, V. Kumar, Q. Sun and Y. Kawazoe, *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.*, 2003, **67**, 063205.
- 134 D. Esken, S. Turner, O. I. Lebedev, G. Van Tendeloo and R. A. Fischer, *Chem. Mater.*, 2010, **22**, 6393.
- 135 F. Schröder, D. Esken, M. Cokoja, M. W. E. van den Berg, O. I. Lebedev, G. Van Tendeloo, B. Walaszek, G. Buntkowsky, H. Limbach, B. Chaudret and R. A. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 6119.
- 136 S. Hermes, M. Schroter, R. Schmid, L. Khodeir, M. Muhler, A. Tissler, R. W. Fischer and R. A. Fischer, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2005, **44**, 6237.
- 137 K. S. Park, Z. Ni, A. P. Côté, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2006, **103**, 10186.
- 138 D. A. Buttry and M. D. Ward, *Chem. Rev.*, 1992, **92**, 1355.
- 139 G. Sauerbrey, *Z. Phys.*, 1959, **155**, 206.
- 140 see for instance G. A. Frazier and R. Glosser, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1979, **12**, L113; J. Rydén, B. Hjörvarsson, T. Ericsson, E. Karlsson, A. Krozer and B. Kasemo, *J. Less Common Met.*, 1989, **152**, 295; I. Kulchitsky, M. G. Kocanda and T. Xu, *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**, 113507.
- 141 T. Kuji, Y. Matsumura, H. Uchida and T. Aizawa, *J. Alloys Compd.*, 2002, **330–332**, 718.

Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 5778–5784

www.rsc.org/pccp

PAPER

Insights from impedance spectroscopy into the mechanism of thermal decomposition of $M(\text{NH}_2\text{BH}_3)$, $M = \text{H}, \text{Li}, \text{Na}, \text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}$, hydrogen stores†‡

Karol J. Fijalkowski,^a Rafał Jurczakowski,^a Wiktor Koźmiński^a and Wojciech Grochala^{*ab}

Received 22nd October 2011, Accepted 29th February 2012

DOI: 10.1039/c2cp23344d

We report the first solid-state impedance study of hydrogen-rich ammonia borane, AB, and its three alkali metal amidoborane derivatives. Temperature-dependent impedance spectra of solid $M(\text{NH}_2\text{BH}_3)$ salts are predominated by ionic conductivity, which at room temperature ranges from $5.5 \mu\text{S cm}^{-1}$ ($M = \text{Li}$) to $2.2\text{--}3.0 \text{ mS cm}^{-1}$ ($\text{Na}, \text{Na}_{0.5}\text{Li}_{0.5}$), while the activation energy for conductivity is rather high ($140\text{--}158 \text{ kJ mol}^{-1}$). Variation of conductivity with time can be used to extract information about the evolution of the system during thermal decomposition. By using a combination of impedance spectroscopy, thermogravimetric analysis, scanning calorimetry, evolved gas analysis, infrared absorption spectroscopy as well as ^{11}B and ^1H MAS NMR, we were able to reconfirm the complex pathway of thermal decomposition of amidoboranes postulated by two of us earlier (*J. Mater. Chem.* 2009, **19**, 2043).

Introduction

Amidoboranes (amidotrihydroborates) constitute a family of derivatives of ammonia borane^{1,2} (NH_3BH_3) comprising metal cations and amidoborate anions (NH_2BH_3^- or AB^-). Known for over half a century³ they were recently rediscovered for hydrogen storage.⁴ Because of the high hydrogen content and low temperature of H_2 evolution ($<100^\circ\text{C}$), amidoboranes could cooperate with low temperature hydrogen fuel cells.⁵ Up to now amidoboranes of selected alkali ($\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$),^{3,4,6–10} alkali earth (Ca, Sr),^{11–13} transition ($\text{Y}, \text{Yb}, \text{Eu}$),^{14,15} two different metals ($\text{Na-Li}, \text{Na-Mg}, \text{Na}_2\text{-Mg}$)^{16–20} and more complex systems²¹ have been synthesized.

Thermal decomposition of amidoboranes does not result in evolution of dihydrogen only—as originally proposed^{4,7}—but it is a more complex process, as exemplified by an NaAB derivative.⁸ At rather low temperatures of $40\text{--}50^\circ\text{C}$ a secondary reaction pathway opens up leading to an ionic form containing an anion with BNB skeleton and an $\text{Na}(\text{NH}_3)^+$ cation. An ammonia molecule is rather weakly bound to an Na^+ cation as determined from IR spectroscopy,⁸ and it can easily be

eliminated upon heating. Significant contamination of the hydrogen evolved by ammonia was first reported by two of us in 2009⁸ and later confirmed in several studies.^{13,19,20,22,23} The sodium salt of the amidodiboranate ($\text{H}_3\text{BNH}_2\text{BH}_3^-$) anion, similar to the suggested intermediate of thermal decomposition of NaAB, was also recently synthesized.²⁴ However, the detailed mechanism of thermal decomposition of amidoboranes remains largely unknown, in striking contrast to their NH_3BH_3 precursor where much information is available.²⁵

Electric impedance spectroscopy (EIS) is a powerful technique for characterizing dielectrical properties of materials. It may be used to investigate the dynamics of bound or mobile charges in ionic and semiconducting materials²⁶ as well as for monitoring of chemical kinetics.²⁷ In this paper we report for the first time dielectric properties of amidoborane systems and *via* temperature- and time-resolved EIS studies we get an insight into the pathway of thermal decomposition of amidoboranes.

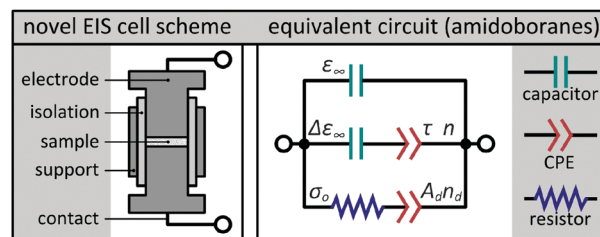


Fig. 1 Novel EIS cell scheme (left) and equivalent circuit used for fitting of impedance response for amidoboranes and ammonia boranes (right). For symbols see eqn (4). For technical details of the cell cf. ref. 28.

^a Faculty of Chemistry, University of Warsaw, ul. Pasteura 1, 02-093 Warsaw, Poland. E-mail: wg22@cornell.edu

^b CENT, University of Warsaw, ul. Zwirki i Wigury 93, 02-106 Warsaw, Poland

† This work celebrates the 220th birth anniversary of Michael Faraday.

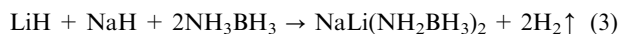
‡ Electronic supplementary information (ESI) available: XRD patterns, FTIR and MAS ^{11}B and ^1H NMR spectra, and TGA–DSC–EGA data. See DOI: 10.1039/c2cp23344d

Importantly, we reconfirm the formation of the low-temperature ionic phase which precedes pyrolysis. Comparison with the parent ammonia borane is also presented.

Experimental section

1. Synthesis

The amidoboranes were synthesized by disk milling of the dry substrates: LiH, NaH, LiNH₂ (all 95%, Sigma Aldrich) and NH₃BH₃ of the highest commercially available purity (98%, JSC Aviabor) in the argon gas atmosphere,^{8,16} according to the following reaction equations:



Milling was carried out in a Testchem high energy disk mill with a bowl made of tungsten carbide; 5 min breaks were alternating with milling periods of 3 min to avoid thermal decomposition of the products. The products were analyzed without further purification. Analyses for NH₃BH₃ were performed on the commercially available product. All operations with substrates and products were performed in an argon filled Labmaster DP MBRAUN glovebox (O₂ < 1.0 ppm; H₂O < 1.0 ppm).

2. Impedance spectroscopy

The AC impedance measurements were carried out in the frequency range from 10⁻² Hz to 10⁷ Hz with a Solartron 1260 Frequency Response Analyzer. Each sample (<20 mg) was embedded inside a stainless steel cell of a novel type equipped with two electrodes with a working surface of 0.785 cm² forming a capacitor.²⁸ Thickness of the layer of a solid was usually close to $d = 0.1$ mm ($\pm 30\%$) and it was measured individually for each sample. The sample holder was equipped with a water jacket; the temperature was controlled in the range 20–92 °C (± 0.1 °C) with a U4 thermostat (VEB MLW Prüfgeräte-Werk Medingen, Dresden, Germany). The cell was loaded and emptied under argon gas. Each experimental point was measured after a period of time necessary for stabilization of electric conductivity, up to 1 hour (except for scans performed at heating with a constant heating rate).

A three branch equivalent circuit consisting of a resistor, capacitor and constant phase element (CPE) was used for fitting impedance response (Fig. 1).

3. Supplementary analyses

Crystallinity and purity of the samples and the products of their thermal decomposition were investigated using a D8 Discover diffractometer from Bruker with CuK α_1 and CuK α_2 radiation ($\lambda = 1.5406$ Å) at an intensity ratio of *ca.* 2 : 1, for an angle range from 3° to 90° and the step size of *ca.* 0.02°. The 2D Vantec detector has been used to record the diffraction. Samples were sealed in a 1.0 mm thick quartz capillary under Ar.

All substrates, products and thermally decomposed samples were characterized with infrared absorption spectroscopy in

KBr pellets using a Vertex 80v vacuum FT-IR spectrometer from Bruker. Time-resolved studies were also performed for selected samples kept for months at temperatures ranging from -35 °C to +25 °C (ESI†).

Thermal decomposition (mass loss, heat flow) was investigated using an STA 409 simultaneous thermal analyzer from Netzsch, in the temperature range -10 °C to +350 °C. STA 409 allows for simultaneous thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC) and evolved gas analysis (EGA). For each sample experiments at two different heating rates, 10 K min⁻¹ and 1 K min⁻¹, were performed. The samples were loaded into alumina crucibles; 99.9999% Ar was used as a carrier gas. The evolved gases were analyzed with a Q-MS 403C Aëolos mass spectrometer from the Pfeiffer-Vacuum connected to the STA *via* a quartz capillary. The transfer line was preheated to 200 °C to avoid condensation of residues.

The ¹¹B and ¹H MAS NMR spectra have been obtained using a 700 MHz NMR spectrometer (Varian NMR Systems) using magic angle spinning in 3.2 mm zirconia rotors (spinning speed up to 24 kHz). A typical pulse duration of 1 μ s, an acquisition time of 20 ms and a repetition delay of 10 s were set. 16 independent scans were summed. In the case of ¹¹B NMR the high power ¹H decoupling was applied during acquisition.

Results and discussion

1. Dielectric properties of aminoboranes

The EIS spectra were collected for freshly prepared alkali metal amidoboranes. Similar shapes of the Cole-Cole plot were observed for all samples; the normalized impedance plots are shown in Fig. 2. One semicircle²⁹ followed by a spur at lower frequencies related to the charge accumulation at blocking electrodes was observed. This is typical for samples with predominating ionic and not electronic conductivity; indeed, insulating behavior is expected for ionic MAB systems and molecularly crystalline NH₃BH₃. The arc is identified as a bulk property from the fact that it passes through the Z'-Z'' origin, and from the associated capacitance. The high frequency limiting value of dielectric permittivity, ϵ_∞ , was between 6 and 7 for all samples. As we will see, the radius of the semicircle is strongly dependent on the temperature indicating changes of ionic conductivity.

Impedance is predominated by the most resistive components in the sample and for that reason electrical properties of ionically conducting materials are generally reported in terms of complex electric modulus formalism $M^* = \epsilon^*-1$.³⁰ Complex permittivity ϵ^* depends on linearly decoupled processes of instantaneous electronic polarization, ϵ_∞ , long range charge transport, ϵ_σ , and dielectric relaxation process, ϵ_{relax} . Assuming Cole-Cole relaxation function for the latter,³¹ the complex permittivity involving a single relaxation process may be described by eqn (4).

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \epsilon_\sigma^* + \epsilon_{\text{relax}}^* = \epsilon_\infty + \frac{\sigma_0}{i\omega\epsilon_0} + \frac{\Delta\epsilon}{1 + (i\omega\tau)^{1-n}} \quad (4)$$

This relaxation function can be represented by an equivalent circuit shown in Fig. 1, in which additional CPE, described by

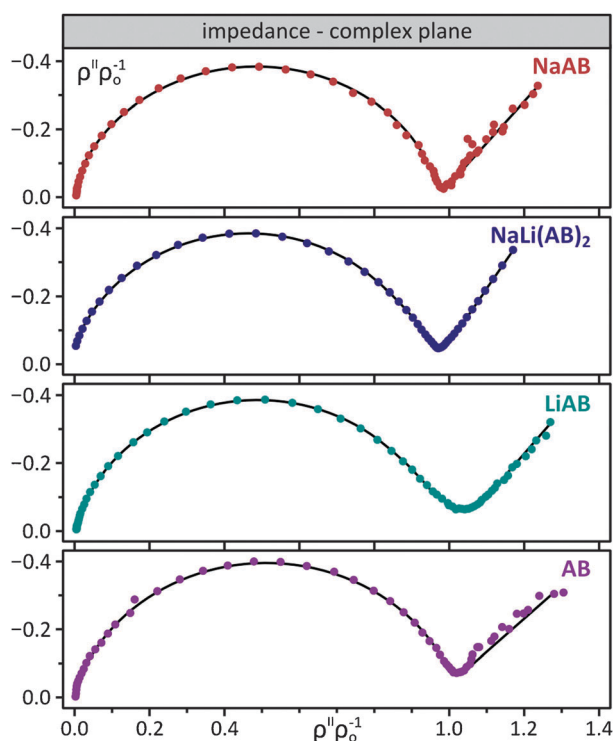


Fig. 2 Normalized complex resistivity spectra for amidoborane samples. NaAB, 22 °C, $\rho_0 = 8.36 \times 10^5 \Omega \text{ cm}$ (red); LiAB, 40 °C, $\rho_0 = 1.15 \times 10^7 \Omega \text{ cm}$ (green); NaLi(AB)₂, 22 °C, $\rho_0 = 4.00 \times 10^5 \Omega \text{ cm}$ (blue); NH₃BH₃, 70 °C, $\rho_0 = 2.39 \times 10^8 \Omega \text{ cm}$ (violet); where ρ_0 stands for $1/\sigma_0$. Ordinate and abscissa are dimensionless.

parameters A_d , n_d , represents impedance of the electrodes $Z_{el} = [A_d(j\omega)^{n_d}]^{-1}$ (Warburg impedance for $n_d = 0.5$).³²

The dielectric properties of NH₃BH₃ and freshly prepared alkali metal amidoboranes are plotted in Fig. 3. The dielectric loss factor, ϵ'' , is inversely proportional to the frequency, which reconfirms that dielectric response is dominated by ionic conductivity (the second term in eqn (4)). In the absence of dipolar relaxation and if introducing a conductivity relaxation time $\tau_\sigma = \epsilon_0 \epsilon_s \sigma_0$, the electric modulus M' can be described as:

$$M^* = (\epsilon^*)^{-1} = M_s \frac{j\omega\tau_\sigma}{1 + j\omega\tau_\sigma} \quad (5)$$

Under these conditions M'' will exhibit a relaxation with a single relaxation time, τ_σ , in the same way as dielectric loss ϵ'' for dielectric relaxation. This is the origin of the peak in the plot of M'' vs. $\log(f)$ (Fig. 3). Importantly, the peak maximum shifts towards a higher frequency as temperature is raised (ESI†).

For crystalline ionic conductors conductivity is a thermally activated process as described by:

$$\sigma_0(T) = B/T \exp(-E_a/k_B T) \quad (6)$$

where E_a is the activation energy for ionic migration. Arrhenius plots for alkali metal amidoboranes are shown in Fig. 4 and the values of absolute conductivity and activation energy are given in Table 1.³³ For all samples studied here the onset frequency, $\omega_0(T)$, also follows the Arrhenius dependence:

$$\omega_0(T) = \Omega_0 \exp(-E_0/k_B T) \quad (7)$$

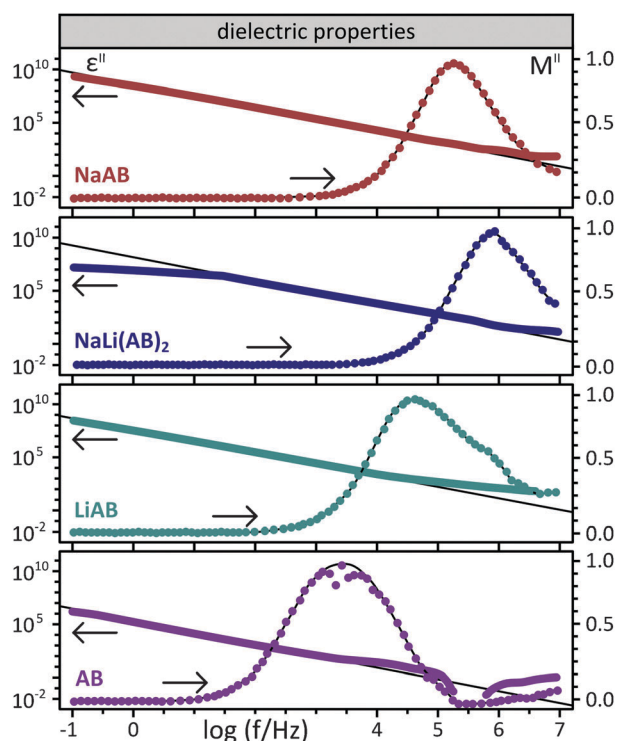


Fig. 3 Dielectric loss, ϵ'' , (solid line) and normalized to peak imaginary part of complex electric modulus, M'' , (dots) for amidoborane samples: NaAB, 22 °C (red); LiAB, 40 °C (green); NaLi(AB)₂, 22 °C (blue); ammonia borane, 70 °C (violet).

where Ω_0 , the attempt frequency, is the high-temperature limiting value of $\omega_0(T)$.³⁴ It turns out that the activation energy for the dc conductivity, E_a , and the activation energy

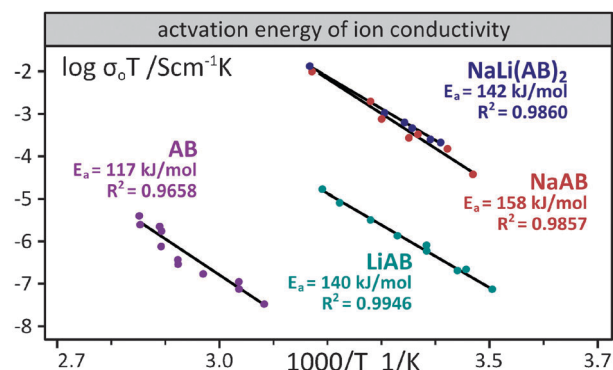


Fig. 4 An overview of temperature-dependent ionic conductivity of alkali metal amidoboranes and ammonia borane as a reference. Two different measurement series performed for each compound were in good agreement so only one of them was shown here for each composition.

Table 1 Ionic conductivities and activation energies for alkali metal amidoboranes and parent NH₃BH₃ as a reference material. Specific conductivity at given temperature is in S cm⁻¹, temperature in °C, activation energy in kJ mol⁻¹

Cation	Formula	Symbol	σ_0	Temp.	E_a
H	NH ₃ BH ₃	AB	5.2×10^{-11}	60	117
Li	LiNH ₂ BH ₃	LiAB	5.5×10^{-9}	25	140
Na	NaNH ₂ BH ₃	NaAB	2.2×10^{-6}	25	158
Na + Li	NaLi(NH ₂ BH ₃) ₂	NaLi(AB) ₂	3.0×10^{-6}	25	142

for the onset frequency, E_o , are similar. This result indicates that the conductivity arises from the hopping motion of the charge carriers and not from dipolar relaxation,²⁶ thus supporting the strong electrolyte model.³⁵

The ionic conductivity, σ_o , of solid $M(\text{NH}_2\text{BH}_3)$ salts at room temperature (RT) ranges from $5.5 \mu\text{S cm}^{-1}$ ($M = \text{Li}$) to $2.2\text{--}3.0 \text{ mS cm}^{-1}$ (Na , $\text{Na}_{0.5}\text{Li}_{0.5}$); as expected, σ_o for an ionic $\text{Na}_{0.5}\text{Li}_{0.5}$ derivative is much higher than that for molecularly crystalline NH_3BH_3 at 60°C (by 5 orders of magnitude). However, σ_o for an Na-Li salt is still 1 order of magnitude smaller than those for prototypical protonic conductors (CsHSO_4 , CsHSeO_4) at RT,³⁶ more than 2 orders of magnitude smaller than that for a classical lithium conductor (polycrystalline Li_3N) at RT,³⁷ and over 3 orders of magnitude smaller than that of Nafion[®].³⁸

In the temperature ranges studied the activation energy for ionic conductivity of amidoboranes is quite high ($140\text{--}158 \text{ kJ mol}^{-1}$) as compared to respective values for Li_3N (24 kJ mol^{-1})³⁷ or Nafion[®] (21 kJ mol^{-1}).³⁸ This suggests that the charge carriers are strongly chemically bound (as for example protons in an ammonium cation) and that their hopping requires breaking of a chemical bond and/or meets steric problems. Regrettably, the chemical nature of the charge carriers is uncertain at this stage of research; it will be discussed in the next sections.³⁹

2. Time- and temperature-resolved impedance studies of thermal decomposition

The EIS can be used not only to determine ionic conductivity of amidoboranes but also as a sensitive tool for monitoring of their thermal decomposition and ageing processes.

Growth of conductivity of amidoborane samples can be observed during isothermal measurements at room or at elevated temperatures. The rate of conductivity growth is higher at higher temperatures (see ESI† for data on NaAB). When the isothermal EIS measurement is long enough a characteristic maximum can be observed followed by a drastic decrease of conductivity of alkali metal amidoboranes (Fig. 5). A similar maximum is seen for pristine AB conditioned at much higher temperature of 85°C .

The presence of the maximum suggests occurrence of two processes: one responsible for conductivity growth and the other for its decrease. The conductivity growth can be explained by multiplication of charge carriers and/or their mobility in the sample. In view of the combined IR, NMR, TGA and DSC results (see forthcoming sections), we link the observed conductivity increase to the formation of a disordered ionic phase containing anions with a BNB skeleton and $\text{M}(\text{NH}_3)^+$ cations.⁸ The $[\text{MNH}_3]^+$ and $[\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3]^-$ ions are presumably responsible for increased conductivity.⁸ It is interesting to note that for AB this is not the formation of $[\text{NH}_4]^+[\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3]^-$ but rather of its unpouling form, a diaammoniate of diborane, $[\text{BH}_4]^-[\text{NH}_3\text{BH}_2\text{NH}_3]^+$, which results in a dramatic (by 7 orders of magnitude) conductivity growth.²⁵

The observed conductivity decrease after reaching the maximum value is caused by decomposition of the ionic phase, which leads to a decrease in the charge carriers mobility. The mechanism of this decomposition is discussed in next sections.

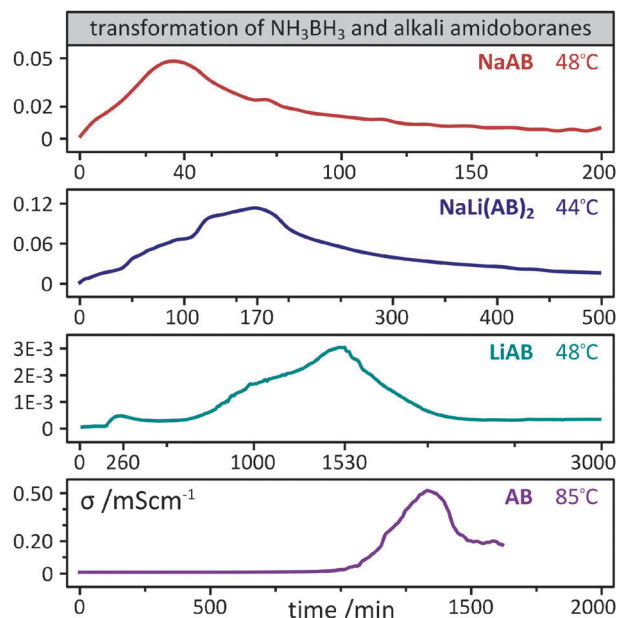


Fig. 5 Transition to ionic phase of alkali metal amidoboranes as detected with isothermal EIS measurements at temperatures close to $40\text{--}50^\circ\text{C}$. The respective measurement for NH_3BH_3 reference required higher temperatures exceeding 72°C .

3. Mechanism of thermal decomposition of the ionic phase

Amidoboranes of alkali metals are known to decompose under 100°C evolving hydrogen significantly contaminated with ammonia.^{8,13,16,19,20,22} The observed mass loss and decomposition onset depend on both the cation type and the heating rate (Table 2). As thermal decomposition has a complex pathway, two separate TGA–DSC–EGA measurements with heating rates of 10 K min^{-1} and 1 K min^{-1} were performed for each sample to better separate different elementary processes.

For all amidoboranes the thermal decomposition occurred in a single step at $70\text{--}90^\circ\text{C}$ with simultaneous evolution of H_2 and NH_3 during the 10 K min^{-1} experiments as exemplified by NaAB (Fig. 6, Table 2).⁸ Decomposition occurred in one exothermic step preceded by a broad endothermic signal with maximum at 55°C attributed to the partial transition to ionic phase. However, when the scanning rate was decreased to 1 K min^{-1} an excellent separation of various steps was achieved: a very weakly endothermic transition to ionic phase ($45\text{--}51^\circ\text{C}$, 0.3 kJ mol^{-1}) was followed by a slightly exothermic evolution of NH_3 ($51\text{--}65^\circ\text{C}$, -4.1 kJ mol^{-1}) and then by a markedly exothermic evolution of H_2 via proton–hydride coupling

Table 2 Comparison of the onset of thermal decomposition (TGA) and the maxima of H_2 and NH_3 ion current for four MNH_2BH_3 systems as a function of the heating rate (temperatures in $^\circ\text{C}$)

Symbol	H%	Mass Loss	10 K min ⁻¹			1 K min ⁻¹		
			Onset	H ₂	NH ₃	Onset	H ₂	NH ₃
LiAB	13.5%	8%	85	95	97	65	85	75
NaAB	9.4%	7%	75	91	89	50	76	57
NaLi(AB) ₂	11.1%	7%	75	101	101	30	69	68
AB	19.5%	32%	120	125	125	100	104	104

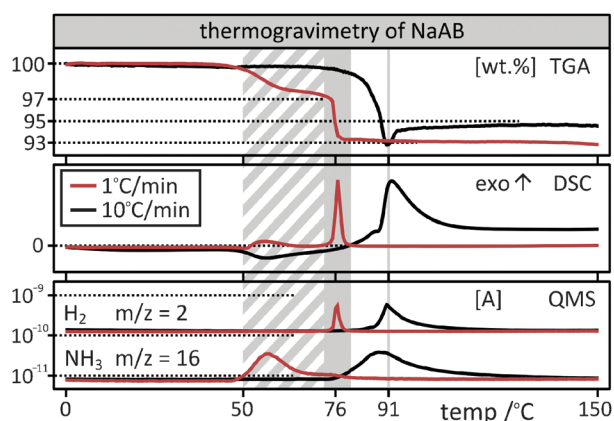


Fig. 6 Thermal decomposition of NaAB at 10 K min⁻¹ (black line) and 1 K min⁻¹ (red line): TGA profiles (top); DSC profiles (centre); H₂ and NH₃ ion current (bottom). H₂ evolution step at 1 K min⁻¹ is marked with a solid grey field while the NH₃ evolution step with a striped grey field (1 K min⁻¹ data).

(71–81 °C, −10.3 kJ mol⁻¹). Analogous TGA–DSC data for other systems studied are displayed in ESI†.

In an attempt to correlate the TGA–DSC–QMS results with the EIS data, the progress of thermal decomposition of NaAB was monitored with EIS at a constant heating rate (Fig. 7). Due to technical constraints (need for thermal equilibrium of a large stainless steel cell as well as inherent scanning time for the entire spectrum of frequencies) we could use the maximum heating rate of 0.2 K min⁻¹. At this slow heating rate a substantial amount of ionic phase is produced even at room temperature, thus contributing to enhanced electric conductivity.

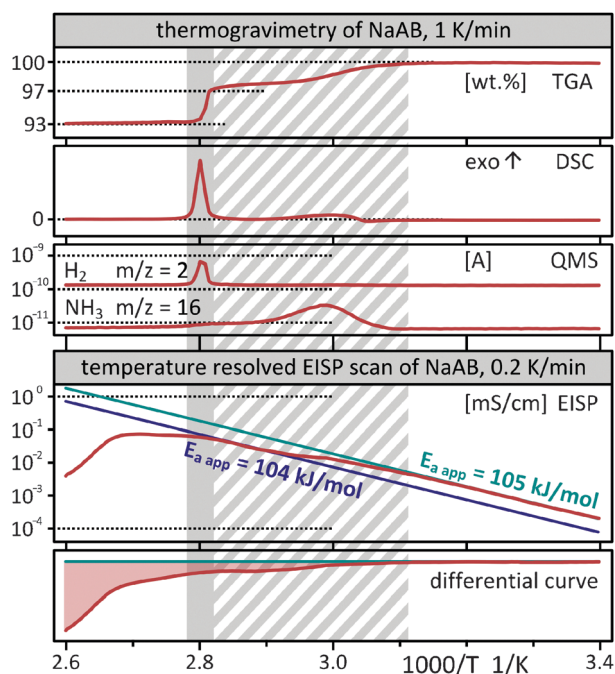


Fig. 7 Temperature resolved EIS half-logarithmic profile of electric conductivity (σ_0) at a constant heating rate of 0.2 K min⁻¹ (bottom section) as correlated with the thermal decomposition profile of NaAB (TGA, DSC, QMS—top section). Data are presented as a function of 1000/ T in the temperature range of 20–100 °C.

An increase of electric conductivity is observed when the temperature of the NaAB sample is increased from 20 °C to 55 °C. The growth is exponential with respect to T^{-1} (Fig. 7) with apparent activation energy for conductivity of 105 kJ mol⁻¹. This activation value is smaller than the one measured for NaAB in a single point measurement regime (158 kJ mol⁻¹, Fig. 4), likely due to the lack of equilibrium conditions. A marked deviation from linearity is observed between 57 °C and 62 °C correlating well with the evolution of ammonia. Evolution of ammonia independently testifies to the presence of ionic phase at temperatures below 57 °C. Another exponential growth of conductivity with respect to T^{-1} is observed above 62 °C and then a sudden conductivity flattening and decrease above 76 °C, correlated well with the evolution of H₂. It is necessary to add that similar relative drops of conductivity upon evolution of NH₃ and H₂ are observed for all alkali metal amidoboranes studied here.

4. Time- and temperature-resolved IR absorption spectra

Infrared spectroscopy can be used as a sensitive tool for getting an insight into temperature-induced changes in chemical bonding at molecular level. The comparison of FTIR absorption spectra of the samples of NaLi(AB)₂ preconditioned at various temperatures is shown in Fig. 8 (for band positions and spectra of other systems *cf.* ESI†).

For all alkali metal amidoboranes we have observed marked changes in the NH stretching region of the FTIR spectra upon applying various preconditioning procedures. The changes are complex, most dramatic in the 3350–3410 cm⁻¹ range,

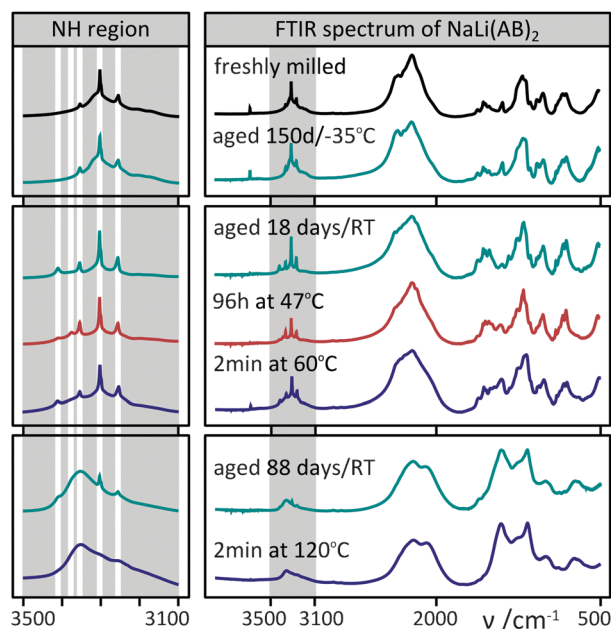


Fig. 8 Comparison of FTIR spectra of NaLi(AB)₂ under various conditions: a freshly prepared sample and kept at −35 °C (top); samples kept at temperatures not exceeding 65 °C or aged at room temperature for less than three weeks (center); samples heated above 110 °C and quenched or aged for more than 2 months at room temperature (bottom). The diagnostic NH region marked in grey is shown magnified on the left hand side.

and different for different compounds (*cf.* ESI†). These will be exemplified by the behaviour of NaLi(AB)₂ (Fig. 8). When the freshly prepared sample of NaLi(AB)₂ was heated to 40–50 °C (coinciding with the transition to the ionic phase) for several hours, and cooled down to room temperature, new bands have appeared at *ca.* 3376 and 3410 cm⁻¹. The band at 3410 cm⁻¹ has appeared when the samples were heated to 60 °C for several minutes and quickly quenched to room temperature or then they were kept at room temperature for about two weeks. Similar high frequency NH bands were observed for aged AB/Mg₂N₃ composites,⁴⁰ as well as for Li(NH₃)(BH₄).⁴¹ Since the degenerate NH stretching mode of ammonia is found at 3444 cm⁻¹ and it red-shifts upon coordination to Lewis acids,⁴² the new band in the 3410 cm⁻¹ region can tentatively be assigned to the [MNH₃]⁺ cations of the ionic phase.⁸ Obviously, the endothermic phase transition to the phase with increased ionic conductivity is accelerated on heating.

Bands at similar large wavenumbers (3330, 3393 cm⁻¹) in the vicinity of NH stretches of ammonia are found also for NaAB, even in the freshly prepared samples. It is important to note that when synthesis of NaAB is conducted under cryogenic conditions (in the LN₂ cooled mill), these bands are hardly noticeable, suggesting that formation of ionic phase is minimized. Changes to the IR spectra of LiAB upon various treatments are the least pronounced, consistent with the largest difficulty of this compound to undergo transition to the ionic phase.

The FTIR spectra of samples which were either heated to 120 °C or aged for months at room temperature do not show the presence of ionic phase anymore but exhibits features in the 3350–3375 cm⁻¹ range typical for thermally decomposed MAB phases (*i.e.* broad NH stretching bands at *ca.* 3365 cm⁻¹ (NaAB), 3359–3374 cm⁻¹ (LiAB) and 3352 cm⁻¹ (NaLiAB₂)).⁸ This finding suggests that alkali metal amidoboranes are in fact thermodynamically unstable. The time-resolved IR measurements for the samples stored at –35 °C for a long period of time show that NaLi(AB)₂ is the most kinetically stable among MAB systems studied here. The FTIR spectrum shows the presence of the ionic phase after a week for NaAB, after 5 months for LiAB, while the spectrum of NaLi(AB)₂ is unchanged even after 5 months under these conditions.

5. Mechanism of thermal decomposition of amidoboranes

Amidoboranes of alkali metals seem to decompose along two different pathways. The first mechanism (eqn (8)) presented first by Xiong *et al.*⁴ describes the major pathway of decomposition (*ca.* 90% of the sample)



Based on the combined FTIR, TGA–DSC–EGA, and XRD results we have recently⁸ postulated another secondary mechanism of decomposition of sodium amidoborane that describes behaviour of a minority phase (*ca.* 10% of the sample). The minority mechanism includes a head-to-tail dimerization leading to ‘ionic phase’ [M(NH₃)⁺] [H₃B(NHM)BH₃][–], followed by evolution of NH₃ and then of H₂. The current EIS and time-resolved FTIR study, supported by TGA–DSC–EGA and

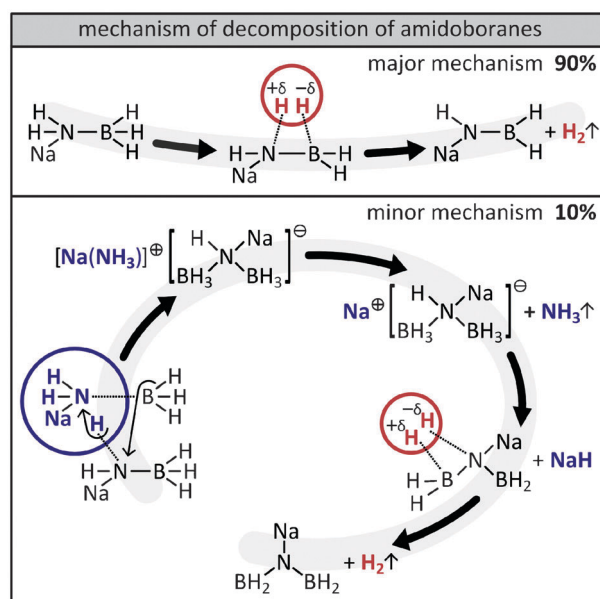


Fig. 9 The mechanism of thermal decomposition of alkali metal amidoboranes (as exemplified by NaAB) consists of two different pathways: direct evolution of H₂ according to the major mechanism (top); evolution of NH₃ and H₂ preceded by phase transition, according to the secondary mechanism (bottom). Reproduced after ref. 8, with changes.

additional MAS NMR measurements (ESI†), has strongly confirmed the mechanism proposed (Fig. 9) for all amidoboranes studied (M = Li, Na, Li_{0.5}Na_{0.5}).

The endothermic head-to-tail dimerization results in partial formation of ‘ionic form’ consisting of large anions with a BNB skeleton and small mobile [MNH₃]⁺ cations. The ‘ionic form’ is responsible for the observed increase of ionic conductivity of MAB samples and for the appearance of new bands in the NH stretching region in FTIR spectra, attributed to rather weakly bonded [MNH₃]⁺ cations.⁸ Amorphization of the MAB samples over 50 °C is evident from XRD patterns (ESI†) and it decreases kinetic barriers for ionic hopping. NH₃ can be easily evolved from ‘ionic form’ *via* a slightly exothermic process; energy needed to break the M–N chemical bonds is probably compensated by an increased lattice energy in ammonia-free [M⁺][H₃BN(H)(M)BH₃][–] salts. In the last step evolution of hydrogen takes place from recombination of protons and hydrides of the [H₃BN(H)(M)BH₃][–] anions, yielding the amorphous products suggested before.^{4,8}

Alkali metal amidoboranes turn out to be thermodynamically unstable under ambient conditions. Transformation to ionic phase can be easily detected for samples aged for weeks at room temperature. For single-cation salts (NaAB and LiAB) this transformation can be seen even when stored at –35 °C while NaLi(AB)₂ is stable under these conditions. The FTIR spectra, XRD patterns and TGA–DSC profiles of the samples aged for months in an inert gas atmosphere (not shown) are almost identical to the samples decomposed thermally at 120 °C.

Conclusions

We have demonstrated that powder impedance spectroscopy is a useful tool for monitoring of processes accompanying

thermal decomposition of ammonia borane and of its alkali metal derivatives (amidoboranes). NaAB, LiAB and Na_{0.5}Li_{0.5}AB are moderately good ionic conductors at room temperature with specific conductivity, σ_0 , of the order of $\mu\text{S cm}^{-1}$ and activation energies of 140–160 kJ mol⁻¹. Formation of ‘ionic phase’ is observed for all MAB upon heating to 40–50 °C (fast) and even at room temperature (sluggish), associated with a marked increase of conductivity. The ionic phase contains M(NH₃)⁺ cations and it easily releases NH₃ exothermally, leading to decreased ionic conductivity of the decomposition products. H₂ is released in the final step at around 70–80 °C. This scenario of chemical reactions is similar for all amidoboranes and its kinetics is strongly affected by heating. Spontaneous formation of ionic phase at room temperature may suggest that ‘common’ phases of amidoboranes (containing NH₂BH₃⁻ anions) are in fact metastable.

The parent Lewis acid of amidoborane salts, a molecularly crystalline NH₃BH₃, is an ionic insulator with σ_0 of ca. $5 \times 10^{-11} \text{ S cm}^{-1}$ at 60 °C, much smaller than those for MAB salts. However, the ‘ionic phase’ of NH₃BH₃ exhibits a dramatic growth of conductivity by 7 orders of magnitude with respect to starting NH₃BH₃. Interestingly, this phase does not contain NH₄⁺ cations (which are related to the above-mentioned M(NH₃)⁺ cations) but rather BH₄⁻ anions.²⁵ Thus, two different *umpolung* forms are involved in thermal decomposition of NH₃BH₃ and MNH₂BH₃. More research is certainly needed to get a detailed insight into transformations of MAB phases.

Acknowledgements

This research was funded by 37/6PR UE/2007/7 grant of the Polish Ministry of Science and Higher Education. Access to the TGA–DSC–EGA analyzer was provided by Marie Curie Research Training Network ‘Hydrogen’ (MRTNCTT-2006-032474). The PPMS measurements (ESI†) were carried out with the support of the project financing agreements POIG.02.02.00-14-024/08-00.

Notes and references

- S. G. Shore and R. W. Parry, *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 6084.
- J. Baumann, E. Baitalow and G. Wolf, *Thermochim. Acta*, 2005, **430**, 9.
- H. I. Schlesinger and A. B. Burg, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 290.
- Z. Xiong, C. K. Yong, G. Wu, P. Chen, W. Shaw, A. Karkamkar, T. Autrey, M. O. Jones, S. R. Johnson, P. P. Edwards and W. I. F. David, *Nat. Mater.*, 2008, **7**, 138.
- W. Grochala and P. P. Edwards, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 1283.
- A. L. DeGraffenreid, *PhD Dissertation*, The Ohio State University, 1995.
- Z. Xiong, G. Wu, Y. S. Chua, J. Hu, T. He, W. Xu and P. Chen, *Energy Environ. Sci.*, 2008, **1**, 360.
- K. J. Fijalkowski and W. Grochala, *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, 2043.
- H. V. K. Diyabalanage, T. Nakagawa, R. P. Shrestha, T. A. Semelsberger, B. L. Davis, B. L. Scott, A. K. Burrell, W. I. F. David, K. R. Ryan, M. Owen Jones and P. P. Edwards, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 11837.
- A. T. Luedtke and T. Autrey, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 3905.
- H. V. K. Diyabalanage, R. P. Shrestha, T. A. Semelsberger, B. L. Scott, M. E. Bowden, B. L. Davis and A. K. Burrell, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2007, **46**, 8995.
- J. Spielmann, G. Jansen, H. Bandmann and S. Harder, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, **47**, 6290.
- Q. Zhang, Ch. Tang, Ch. Fang, F. Fang, D. Sun, L. Ouyang and M. Zhu, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 1709.
- R. V. Genova, K. J. Fijalkowski, A. Budzianowski and W. Grochala, *J. Alloys Compd.*, 2010, **499**, 144.
- T. Salupo, *PhD Dissertation*, The Ohio State University, 1993.
- K. J. Fijalkowski, R. V. Genova, Y. Filinchuk, A. Budzianowski, M. Derzsi, T. Jaroń, P. Leszczyński and W. Grochala, *Dalton Trans.*, 2011, 4407.
- Y. Zhang, K. Shimoda, T. Ichikawa and Y. Kojima, *J. Phys. Chem.*, 2010, **114**, 14662.
- W. Li, L. Miao, R. H. Scheicher, Z. Xiong, G. Wu, C. M. Araujo, A. Blomqvist, R. Ahuja, Y. Feng and P. Chen, *Dalton Trans.*, 2012, DOI: 10.1039/c2dt11819j.
- X. Kang, J. Luo, Q. Zhang and P. Wang, *Dalton Trans.*, 2011, 6469.
- H. Wu, W. Zhou, F. E. Pinkerton, M. S. Meyer, Q. Yao, S. Gadipelli, T. J. Udovic, T. Yildirim and J. J. Rush, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 4104.
- Y. S. Chua, P. Chen, G. Wu and Z. Xiong, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 5116.
- K. Shimoda, Y. Hang, T. Ichikawa, H. Miyaoka and Y. Kojima, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 2609.
- Only in two studies authors did not report evolution of ammonia together with hydrogen gas; see for example: (a) F. P. R. Sandra, U. B. Demirci, R. Chiriac, R. Moury and P. Miele, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2011, **36**, 7423; (b) A. T. Luedtke and T. Autrey, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 3905.
- S. R. Daly, B. J. Bellott, D. Y. Kim and G. S. Girolami, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 7254.
- A. C. Stowe, W. J. Shaw, J. C. Linehan, B. Schmid and T. Autrey, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, **9**, 1831.
- Impedance Spectroscopy, Theory Experiment and Applications*, ed. E. Barsoukov and J. R. Macdonald, Wiley-Interscience, New Jersey, 2005.
- M. T. Viciosa, M. Dionisio and J. L. G. Ribelles, *Polymer*, 2011, **52**, 1944.
- Construction of the cell according to Polish patent application, to be published in 2013 under the number PL-A396725 (K. J. Fijalkowski, R. Jurczakowski).
- For AB only a portion of the semicircle was obtained below 50 °C indicating very high resistivity of the sample.
- R. Gerhardt, *J. Phys. Chem. Solids*, 1994, **55**, 1491.
- K. S. Cole and R. H. Cole, *J. Chem. Phys.*, 1941, **9**, 341.
- J. R. Dygas, *Solid State Ionics*, 2005, **176**, 2065.
- For NH₃BH₃ small departure from Arrhenian behaviour was observed; however, the accessible temperature range is narrow to verify Vogel–Tamman–Fulcher behaviour for this compound.
- Ω_0 can also be evaluated using IR spectroscopy if the chemical identity of conducting ions is known: S. J. Allen, A. S. Cooper, F. Derosa, J. P. Remeika and S. K. Ulas, *Phys. Rev. B: Solid State*, 1978, **17**, 4031.
- C. S. Sunandana and P. S. Kumar, *Bull. Mater. Sci.*, 2004, **27**, 1–17.
- S. M. Haile, D. A. Boysen, C. R. I. Chisholm and R. B. Merle, *Nature*, 2001, **410**, 910.
- A. Rabenau, *Solid State Ionics*, 1982, **6**, 277.
- R. C. T. Slade, A. Hardwick and P. G. Dickens, *Solid State Ionics*, 1983, **9–10**, 1093; G. Alberti and M. Casciola, *Solid State Ionics*, 2001, **145**, 3.
- It is unlikely that ionic conductivity results from a naked H⁺ transfer because appreciable amounts of NaH/LiH (acting as proton scavengers) are present in the samples [XRD results, ESI†].
- J. Luo, X. Kang, Z. Fang and P. Wang, *Dalton Trans.*, 2011, 6469.
- This compound exhibits a Raman band at 3380 cm⁻¹ (shoulder) and two strong IR bands at 3421 cm⁻¹ and 3496 cm⁻¹: S. R. Johnson, W. I. F. David, D. M. Royse, M. Sommariva, C. Y. Tang, F. P. A. Fabbiani, M. O. Jones and P. P. Edwards, *Chem.–Asian J.*, 2009, **4**, 849, and personal communication from Prof. Xue Bin Yu. Such high-frequency bands are not present for Na(BH₃NH₂BH₃) where the Na(NH₃)⁺ cation is absent.
- As follows from our DFT calculations for a range of M(NH₃)⁺ cations.